

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 120, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- В. Д. Ерохин. О конформных преобразованиях колец и об основном базисе пространства функций, аналитических в элементарной окрестности произвольного континуума 689
- С. И. Зуховицкий. Алгоритм для построения чебышевского приближения непрерывной функции полиномом 693
- Г. А. Каменский. К общей теории уравнений с отклоняющимся аргументом 697
- А. М. Олевский. О линейных методах суммирования 701
- А. И. Перов. О теоремах единственности для обыкновенных дифференциальных уравнений 704
- В. А. Плисс. Необходимые и достаточные условия устойчивости в целом для одной системы трех дифференциальных уравнений 708
- В. В. Покорный. О сходимости формальных решений нелинейных интегральных уравнений 711
- О. В. Сарманов. Максимальный коэффициент корреляции (симметричный случай) 715
- В. А. Топоногов. Римановы пространства кривизны, ограниченной снизу положительным числом 719
- Ю. Л. Шмульян. Операторный интеграл Хеллингера и некоторые его приложения 722

АЭРОДИНАМИКА

- Дун Мин-дэ. Об устойчивости упругой пластинки при сверхзвуковом обтекании 726

ГИДРОМЕХАНИКА

- Г. Я. Галин. О распространении возмущений в средах с нелинейной зависимостью напряжений от деформаций и температуры 730

АСТРОНОМИЯ

- Г. А. Гурзян. Дипольное магнитное поле в планетарных туманностях . . . 734

А. А. Логунов и А. Н. Тавхелидзе. Аналитические свойства амплитуды процесса с переменным числом частиц	739
--	-----

ФИЗИКА

Я. Л. Альперт, Ф. Ф. Добрякова, Э. Ф. Чудесенко и Б. С. Шапиро. О результатах определения электронной концентрации внешней области ионосферы по наблюдениям за радиосигналами первого спутника Земли	743
А. А. Аршинов и А. К. Мусин. Равновесная ионизация частиц	747
Ю. В. Воробьев. О возможности повышения разрешающей способности эмиссионного микроскопа с помощью электронного зеркала	751
Е. Кондорский и М. Росенберг. О температурной зависимости коэрцитивной силы никеля и железо-никелевых сплавов в тонких образцах	753
В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова и Л. С. Брюханова. О хрупком разрушении монокристаллов цинка	757

ГЕОФИЗИКА

Р. В. Озмидов. О расчете горизонтальной турбулентности диффузии пятен примеси в море	761
--	-----

БИОФИЗИКА

Ф. Ф. Литвин и А. А. Красновский. Исследование спектров флуоресценции листьев растений в области 400—850 мμ	764
---	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. М. Пузей. Температурная стабилизация магнитных свойств пермаллоя	768
Д. С. Рассказов и А. Е. Шейншлин. Экспериментальное исследование теплоемкости C_p воды и водяного пара высоких параметров	771

ХИМИЯ

А. А. Баландин, Л. И. Совалова и Т. А. Словохотова. Каталитические превращения 2-метилтиофена под влиянием паров воды	775
М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, А. В. Камерницкий и И. Н. Назаров. Оптическое исследование конформаций некоторых гем-замещенных циклогексанов	779
Б. А. Долгоплюс, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская и Г. П. Белоновская. Эффект клетки и термостабильность полимеров	783
В. К. Кусков, Г. Ф. Бебих и А. Д. Ярошенко. Новый способ получения оксикалцилфосфиновых кислот	786
А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, Чжан Мин-нань и Б. А. Казанский. Каталитическая циклизация <i>n</i> -пентана и <i>n</i> -гексана с образованием пятичленного цикла	789
А. Н. Несмеянов и М. И. Рыбинская. О взаимодействии β-цианвинилкетонс с вторичными аминами	793
И. Г. Рысс. Кинетика гидролиза координационных соединений фтористого бора	797
В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов. О реакциях водородного обмена алкилхлоридов с соляной кислотой и третичного бутилового спирта при замене гидроксильной на хлор	801
Е. А. Смирнов. О явлениях цветности у <i>N</i> -фенилглицильных производных α-аминоантрахинона	805
И. П. Цукерваник. Ацилирование ядра ароматических соединений в присутствии металлов	809
М. И. Яновский и Г. А. Газиев. Применение фронтального анализа в газожидкостной хроматографии радиоактивных и нерадиоактивных газов	812

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Е. Бравина. К теории поверхностного натяжения растворов сильных электролитов	815
Я. Е. Гегузин. Об энергии активации процесса диффузионной ползучести металлических неупорядоченных твердых растворов замещения	819
А. Я. Гохштейн и Я. П. Гохштейн. Исследование пленок на ртутном электроде	823
Г. В. Карпенко и Р. И. Крипакевич. Влияние поляризации стали на ее механические свойства	827

Н. П. Кейер и Г. И. Чижикова. Химическая адсорбция и каталитическое окисление СО на ZnO и ее твердых растворах, отличающихся по своей электропроводности	830
А. В. Киселев и Д. П. Пошкус. Энергия кулоновского взаимодействия гидроксильной группы силикагеля с молекулой бензола	834
Б. Н. Провоторов. О химических реакциях атомов с энергией, сравнимой с энергией активации	838
В. А. Федотова и А. А. Трапезников. Влияние концентрации олеогеля нафтената алюминия на максимальную предельную деформацию и соответствующую прочность структуры	841
Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин и Н. К. Смирнова. Влияние никеля на электрохимическое и коррозионное поведение стали	845

БИОХИМИЯ

М. И. Смирнова-Иконникова и Е. П. Веселова. Ферментативные свойства белковых фракций семян зерновых бобовых культур	849
---	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачев, Л. С. Зевин и Н. И. Купреева. Исследование свойств гидросиликатов кальция	853
Г. Н. Жинкин. О прочности глинистых грунтов, подвергнутых электрохимическому закреплению	857

ГЕОЛОГИЯ

М. Н. Грамм. Об акчагыльских и апшеронских отложениях в низовьях р. Аму-Дарья	859
В. А. Гроссгейм. Разрез эоцена по р. Губс (Северо-Западный Кавказ)	863
М. Ф. Дзвела. Новые данные о палеоценовых слоях Аджаро-Имеретинского хребта	866
И. Ю. Лапкин и Л. С. Темин. О роли Украинского массива в формировании палеозойской структуры юга Европейской части СССР	869
Л. П. Пирожников. Верхний триас о. Земля Вильчека (архипелаг Земля Франца-Иосифа)	873
И. А. Шамрай и В. И. Сорочинская. Минералогия и условия формирования керченских железных темно-зеленых руд	875

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Е. В. Быкова. О находке хитиноидных фораминифер в отложениях ордовика Северного Казахстана	879
--	-----

ЦИТОЛОГИЯ

Е. В. Зыбина. Цитологические наблюдения над клетками метриальной железы крысы	882
Н. А. Смиттен. Источник образования хромаффинных клеток брюшно-аортальных параганглиев	886

ГЕНЕТИКА

Н. А. Лебедева. Получение полиплоидов <i>Solanum polyadenium</i> Greenm	890
---	-----

ГИДРОБИОЛОГИЯ

В. Н. Никитин. Количественное распределение мидий (<i>Mytilus galloprovincialis</i> Lam.) в северо-западной части Черного моря	893
Т. С. Петипа. О суточном ритме в питании веслоногого рачка <i>Acartia clausi</i> Giesbr.	896

МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. А. Красильников, А. И. Коренько и О. И. Артамонова. О самоугнетении у актиномицетов	900
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. Ф. Беликов. О перераспределении ассимилятов в пластинке листа сои	904
Е. В. Колобкова. Азотистый обмен созревающих семян кукурузы	907
	683

А. В. Мишин. Влияние фитонцидов на двигательные реакции клеща <i>Ixodes persulcatus</i> P. Sch.	911
---	-----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. Войткевич и А. И. Бухонова. Гиперсегментация ядра нейтрофилов в раневом экссудате под влиянием гормона коры надпочечных желез и лучистой радиации	914
---	-----

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. Н. Жеденов. Особенности формирования и развития легких у высших плацентарных животных и у человека в историческом освещении . . .	918
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

И. М. Горбунова и Н. А. Рокотова. Условные рефлексы у собак при местном бета-облучении ограниченных участков кожи или слизистой . . .	922
Х. С. Коштойац. О возможной роли нуклеиновых кислот в «передаче» нервного раздражения и действию ацетилхолина	926

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

V. D. Erokhin. On conformal transformations of rings and the fundamental basis of the space of functions analytic in an elementary neighbourhood of an arbitrary continuum	689
S. I. Zukhovitsky. An algorithm for constructing the Chebyshev polynomial approximation to a continuous function	693
G. A. Kamensky. On the general theory of equations involving a deviating argument	697
A. M. Olevsky. On linear methods of summation	701
A. I. Perov. On uniqueness theorems for ordinary differential equations	704
V. A. Pliss. The necessary and sufficient conditions for the stability in the whole of a homogeneous system of three differential equations	708
V. V. Pokorniy. On the convergence of formal solutions of non-linear integral equations	711
O. V. Sarmanov. The maximum correlation coefficient (symmetrical case) . . .	715
V. A. Toponogov. Riemannian spaces having their curvature bounded below by a positive number	719
Yu. L. Shmulian. Hellinger's operator integral and some of its uses	722

AERODYNAMICS

Tung Ming-teh. The stability of an elastic plate in a supersonic flow . .	726
---	-----

FLUID MECHANICS

G. J. Galin. The spread of perturbations in media with a non-linear dependence of stresses on strains and temperature	730
---	-----

ASTRONOMY

G. A. Gurzadian. Magnetic dipole field in planetary nebulae	734
---	-----

MATHEMATICAL PHYSICS

A. A. Logunov and A. N. Tavkhelidze. The analytical properties of the amplitude of a process involving a variable number of particles	739
---	-----

J. L. Alpert, F. F. Dobriakova, E. F. Chudesenko and B. S. Shapiro. On the results of the electron concentration determinations in the external region of the ionosphere made on the basis of radiosignals from the first sputnik . . .	743
A. A. Arshinov and A. K. Musin. Equilibrium ionization of particles . . .	747
Yu. V. Vorobiev. On the possibility of raising the resolution of the emission microscope by means of an electron mirror . . .	751
E. Kondorsky and M. Rosenberg. The dependence of coercive force on temperature for thin samples of nickel and iron-nickel alloys . . .	753
V. I. Lichtman, L. A. Kochanova and L. C. Briukhanova. Brittle failure of single zinc crystals . . .	757

GEOPHYSICS

R. V. Ozmidov. The calculation of a turbulent horizontal diffusion of admixture spots in a sea . . .	761
--	-----

BIOPHYSICS

F. F. Litvin and A. A. Krasnovsky. An investigation of plant leaf fluorescence spectra in the 400—850 m μ region . . .	764
--	-----

TECHNICAL PHYSICS

I. M. Puzey. Temperature stabilization of magnetic properties in permalloy . .	768
D. S. Rasskazov and A. E. Sheindlin. An experimental investigation of the specific heat of water and steam at high parameters . . .	771

CHEMISTRY

A. A. Balandin, L. I. Sovalova and T. A. Slovokhotova. Catalytic transformations of 2-methylthiophene under the influence of water vapour . . .	775
M. I. Batuev, A. A. Akhrem, A. D. Matveeva, A. V. Kamernitsky and I. N. Nazarov. An optical investigation of the conformations of some gem-substituted cyclohexanes . . .	779
B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimsky, E. B. Milovskaia and G. P. Belonovskaia. The cell effect and the thermal stability of polymers . . .	783
V. K. Kuskov, G. F. Bebikh and A. D. Yaroshenko. A new method for the production of oxyalkylphosphinic acids . . .	786
A. L. Liberman, G. V. Loza, Chang Ming-nan and B. A. Kasansky. Catalytic cyclization of <i>n</i> -pentane and <i>n</i> -hexane with formation of a five-member ring . . .	789
A. N. Nesmeyanov and M. I. Rybinskaia. The interaction of β -cyanovinylketones with secondary amines . . .	793
G. J. Ryss. Kinetics of Hydrolysis of boron trifluoride coordination compounds . . .	797
V. N. Setkina and D. N. Kursanov. Hydrogen exchange reactions of alkyl chlorides with hydrochloric acid and of tertiary butyl alcohol when the hydroxyl is substituted with chlorine . . .	801
E. A. Smirnov. Colour phenomena in N-phenylglycyl derivatives of α -amino-anthraquinone . . .	805
I. P. Tsukervanik. Acylation of the nucleus of aromatic compounds in the presence of metals . . .	809
M. I. Ianovsky and G. A. Gaziev. The use of frontal analysis in gaseous-liquid chromatography of radioactive and not-radioactive gases . . .	812

PHYSICAL CHEMISTRY

V. E. Bravina. Surface tension of strong electrolyte solutions . . .	815
J. E. Geguzin. On the activation energy of the diffusion creep of metallic non-ordered solid substitution solutions . . .	819
A. J. Gokhstein and J. P. Gokhstein. Study of films on the mercury electrode . . .	823
G. V. Karpenko and R. I. Kripiakevich. The effect of polarization on the mechanical properties of steel . . .	827
N. P. Keier and G. I. Chizhikova. Chemical adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on zinc oxide and its electrically conducting solid solutions . . .	830
A. V. Kiselev and D. P. Poshkus. The energy of Coulomb interaction between a hydroxyl group of silica gel and a benzene molecule . . .	834
B. N. Provotorov. Chemical reactions of atoms having energies comparable with the activation energy . . .	838
V. A. Fedotova and A. A. Trapeznikov. The maximum ultimate deformation and related shear strength of a structure, as influenced by aluminium naphthenate oleogel concentration . . .	841
	685

- G. M. Florianovich, J. M. Kolotyrkin and N. K. Smirnova. The influence of nickel on the electrochemical and corrosion behaviour of steel 845

BIOCHEMISTRY

- M. I. Smirnova-Ikonnikova and E. P. Veselova. The enzymatic properties of protein fractions in the seeds of leguminous crops 849

CHEMICAL TECHNOLOGY

- T. M. Berkovich, D. M. Kheiker, O. I. Gracheva, L. S. Zevin and N. I. Kupreeva. An investigation of the properties of calcium hydrosilicates 853
G. N. Zhinkin. The strength of clay grounds subjected to electrochemical treatment 857

GEOLOGY

- M. N. Gramm. On the Akchagyl and Apsheronian deposits in the lower reaches of the Amu-Darya river 859
V. A. Grossheim. A section of Eocene along the Gubs river (North-western Caucasus) 863
M. F. Dzvelaia. New data on Paleocene strata of the Adjar-Imerethian mountain range 866
I. Yu. Lapkin and L. S. Temin. On the rôle of the Ukrainian massif in the formation of the Paleozoic structure in the South of the European part of the USSR 869
L. P. Pirozhnikov. The Upper Triassic of the Island Zemilia Wilcheka (the Franz Josef Land archipelago) 873
I. A. Shamray and V. I. Sorochinskaia. The mineralogy and conditions of formation of the dark green iron ores of Kerch 875

PALEONTOLOGY

- E. V. Bykova. On a found of chitinoïd Foraminifera in Ordovician deposits of North Kazakhstan 879

CYTOLOGY

- E. V. Zybina. Cytological observations on the metrial gland cells in the rat 882
N. A. Smitten. The source of formation of chromaffin cells of the abdomino-aortal paraganglia 886

GENETICS

- N. A. Lebedeva. The production of polyploids in *Solanum polyadenium* Greenm. 890

HYDROBIOLOGY

- V. N. Nikitin. Quantitative distribution of *Mytilus galloprovincialis* Lam. in the north-western part of the Black Sea 893
T. S. Petipa. On the 24-hour rhythm in the feeding of *Acartia clausi* Giesbr. 896

MICROBIOLOGY

- N. A. Krasilnikov, A. I. Koreniako and O. I. Artamonova. On the phenomenon of self-depression in actinomycetes 900

PLANT PHYSIOLOGY

- I. F. Belikov. On the redistribution of assimilates in the leaf blade of Soya 904
E. V. Kolobkova. Nitrogen metabolism in ripening seeds of *Zea mays* 907

ZOOLOGY

- A. V. Mishin. Motor reactions in *Ixodes persulcatus* P. Sch., as affected by phytoncides 914

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- A. A. Voitkevich and A. I. Bukhonova.** Hypersegmentation of neutrophil nuclei in a wound exsudate, occurring under the influence of the adrenal cortex hormone and radiation 914

EVOLUTIONARY MORPHOLOGY

- V. N. Zhedenov.** Some peculiar traits in the formation and development of lungs in higher placental animals and in man in their historical aspect 918

PHYSIOLOGY

- I. M. Gorbunova and N. A. Rokotova.** Conditioned reflexes in dogs subjected to local β -irradiation of strictly limited areas of their skin or mucous membrane 922
- Ch. S. Koshtoyants.** On a possible rôle of nucleic acid in the transmission of nervous irritation, and on the effect of acetylcholine 926

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

После опубликования моей заметки «Матричные элементы неприводимых унитарных представлений группы движений пространства Лобачевского и обобщенные преобразования Фока — Мелера» (ДАН, т. 118, № 2, 1958 г.) я узнал от М. Н. Олевского, что один из основных результатов этой заметки (формула обращения, связанная с присоединенными функциями Лежандра) был ранее получен им из иных соображений при несколько других предположениях о преобразуемых функциях. Результат М. Н. Олевского опубликован в ДАН, т. 40, № 1, 1943 г. и обобщен в заметке, опубликованной в ДАН, т. 69, № 1, 1949 г.

Хочу указать также, что в моей заметке «Матричные элементы неприводимых унитарных представлений группы вещественных ортогональных матриц и группы движений $(n-1)$ -мерного евклидова пространства» (ДАН, т. 113, № 1, 1957 г.) по недосмотру в правых частях формул (4) и (9) опущено суммирование по всем схемам γ , совместимым с первой строкой N .

Н. Виленкин

В. Д. ЕРОХИН

О КОНФОРМНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ КОЛЕЦ
И ОБ ОСНОВНОМ БАЗИСЕ ПРОСТРАНСТВА ФУНКЦИЙ,
АНАЛИТИЧЕСКИХ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ОКРЕСТНОСТИ
ПРОИЗВОЛЬНОГО КОНТИНУУМА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 I 1958)

1. Пусть K — ограниченный континуум на плоскости (z), не разделяющий плоскость, и l_ρ — его линии уровня, т. е. прообразы окружностей $|\omega| = \rho$ при однолистом отображении $\omega = \varphi(z)$ внешности K на круг $|\omega| > 1$, $\varphi(\infty) = \infty$. Тогда, как это впервые было выяснено С. Н. Бернштейном ⁽¹⁾, внутренности кривых l_ρ являются естественными окрестностями континуума с точки зрения равномерных приближений на нем аналитических функций посредством полиномов. Иными словами, из определенной скорости наилучших приближений полиномами на K можно заключить, что функция аналитична внутри l_ρ , и наоборот. Этот факт тесно связан с другим: в пространстве функций, аналитических внутри l_ρ , имеется базис из полиномов, разложения по которому сходятся на континууме со скоростью наилучших приближений; такой базис образуют, как известно, полиномы Фабера ^(2,3).

Пусть теперь односвязная область G содержит K , но вообще не есть внутренность l_ρ . Рассмотрим класс A_G^K всех функций $f(z)$, аналитических в G , и выделим норму $\|f\| = \max_{z \in K} |f(z)|$. Из приведенной теоремы С. Н. Бернштейна следует, что приближать произвольную функцию класса A_G^K полиномами вообще неразумно. Обобщая теорему Г. Фабера, мы покажем, однако, что всегда возможно определить последовательность $e_0(z), \dots, e_n(z), \dots$ функций аналитических в G и линейно независимых для многочленов $\sum_{k=0}^n a_k e_k(z)$, по которым справедливо предложение (теорема 3), аналогичное теореме С. Н. Бернштейна. Более того, функции $e_n(z)$ образуют базис пространства A_G^K , причем этот базис «наиболее эффективен»: какой бы ни взять базис в пространстве A_G^K , разложения по нему любой функции из пространства не могут сходиться на континууме быстрее (в смысле прогрессии с меньшим знаменателем), чем разложения по $e_n(z)$. Наконец, из многочленов $\sum_{k=0}^n a_k e_k(z)$ при подходящем n , $n \asymp \log \frac{1}{\epsilon}$, можно выбрать «асимптотически» минимальную ϵ -сеть в компактном классе функций $f(z) \in A_G^K$ таких, что $|f(z)| \leq M$, $z \in G$, при любом $M > 0$.

Автор считает нужным подчеркнуть, что настоящая заметка возникла в результате его занятий задачей асимптотики ϵ -энтропии аналитических функций, выдвинутой А. Н. Колмогоровым.

2. О двусвязных областях. Пусть G — некая двусвязная область с граничными континуумами K и Γ . Мы ориентируем область G , называя один из граничных континуумов, например K , «внутренним», другой — «внешним», и в соответствии с этим пишем $G = (K, \Gamma)$. Через $\Gamma(K)$ обозначаем односвязную область с границей Γ и содержащую K ; аналогичный смысл имеет обозначение $K(\Gamma)$. Известно, что всякую двусвязную область $G = (K, \Gamma)$ с невырожденным внутренним континуумом K можно конформно и однолистно отобразить на круговое кольцо $1 < |\omega| < R$ с сохранением ориентации, причем отображающая функция $\omega = \varphi(z)$ (с точностью до множителя $e^{i\theta}$) и число R ($1 < R \leq +\infty$), называемое модулем области G , определяются самой областью однозначно.

Теорема 1. Для любой двусвязной области $G = (K, \Gamma)$ функцию $\omega = \varphi(z)$ можно представить в виде $\varphi(z) = \varphi^2(\varphi^1(z))$, где функции $t = \varphi^1(z)$ и $\omega = \varphi^2(t)$ однолистны, соответственно, в односвязных областях $\Gamma(K)$ и $K^1(\Gamma^1)$. При этом функция $t = \varphi^1(z)$ определяется областью G однозначно с точностью до произвольного дробно-линейного преобразования плоскости (t).

Легко видеть, что теорему 1 можно выразить иначе:

Теорема 1'. Пусть B — произвольная односвязная область и K — произвольный континуум, $K \subset B$. Область B можно конформно преобразовать во внутренность некоторой линии уровня преобразованного тем же преобразованием континуума. Указанное преобразование единственно с точностью до повторного линейного.

Для доказательства теоремы 1' отобразим сначала область B на круг $|z_0| < r_0$, $z_0 = f_0(z)$. Пусть $K_0 = f_0(K)$. Можно предполагать, что K_0 не разделяет плоскость. Пусть \tilde{K}_0 — инверсия K_0 относительно окружности $|z_0| = r_0$. Отобразим конформно область, дополнительную к \tilde{K}_0 на круг $|z_1| < r_1$, $z_1 = f_1(z_0)$, $f_1(0) = 0$, $f_1'(0) = 1$. Пусть $K_1 = f_1(K_0)$. Пусть \tilde{K}_1 — инверсия K_1 относительно $|z_1| = r_1$. Далее область, дополнительная к \tilde{K}_1 , отображается на круг $|z_2| < r_2$, $z_2 = f_2(z_1)$, $f_2(0) = 0$, $f_2'(0) = 1$. При этом $K_2 = f_2(K_1)$ и т. д. Положим $\varphi_n^1(z) = f_n(f_{n-1}(\dots(f_0(z))))$. Применяя общие теоремы об однолистных функциях, докажем, что $\varphi_n^1(z) \rightarrow \varphi^1(z)$. Доказательство того, что $\varphi^1(B)$ есть внутренность l_R для $\varphi^1(K)$ получается с помощью принципа симметрии и общих теорем о сходимости.

3. Далее K обозначает произвольный не вырождающийся ни в точку, ни во всю плоскость континуум на плоскости (z). Через D_q ($q = 0, 1, \dots$) обозначим последовательность смежных с K областей.

Будем называть «элементарной окрестностью континуума K » произвольную область $G \supset K$ такого сорта, что внутри каждой из областей D_q располагается не более одной компоненты границы Γ области G . Если G — элементарная окрестность K , то $\Gamma_q = \Gamma \cap D_q$. Те q , для которых Γ_q пусто, далее исключаются из внимания. Положим $G_q = G \cap D_q$ и $K_q = K \cap [G_q]$. Очевидно, каждая из областей $G_q = (K_q, \Gamma_q)$ двусвязна. Пусть модуль G_q равен R_q .

Теорема 2. Каков бы ни был континуум K и какова бы ни была его элементарная окрестность G , существует двойная последовательность функций $e_{00}(z) \equiv 1$, $e_{qn}(z)$ ($n = 1, 2, \dots$) такая, что:

1. Все функции $e_{qn}(z)$ аналитичны и однозначны в области G ; точнее говоря, при любом q все $e_{qn}(z)$ аналитичны в односвязной области $\Gamma_q(K_q)$.

II. Всякая функция $f(z)$, регулярная в G , имеет разложение

$$f(z) = a_{00} + \sum_q \sum_{n=1}^{\infty} a_{qn} e_{qn}(z),$$

равномерно и абсолютно сходящееся «внутри» G .

III. Разложение II единственно: $a_{qn} = a_{qn}(f)$.

IV. Функции $e_{qn}(z)$ и коэффициенты a_{qn} обладают следующими свойствами (в частных случаях их можно усилить):

$$1^\circ. \|e_{qn}\| < C(\delta)(1+\delta)^n.$$

$$2^\circ. \sup_{z \in G} |e_{qn}(z)| < C(\delta)(1+\delta)^n R_q^n.$$

$$3^\circ. |a_{qn}| < M_q C(\delta)(1+\delta)^n R_q^{-n}, \quad M_q = \sup_{z \in G_q} |f(z)|.$$

$$4^\circ. |a_{qn}| < C_q \|f\|, \text{ если длина } K_q \text{ по Хаусдорфу } < +\infty.$$

Здесь $\delta > 0$ произвольно мало и постоянные $C(\delta)$ и C_q зависят лишь от K и G ; q и n — любые; случай $R_q = +\infty$ формально не исключается.

Лемма. Пусть G — односвязная область с границей K , содержащая точку $z = 0$ и не содержащая ∞ . Пусть функция $w = \varphi(z)$ однолистно отображает G на круг $|w| > 1$ так, что $\varphi(0) = \infty$. Через ρ обозначим соответствующие линии уровня. Рассмотрим функции

$$\varphi_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{l_\rho} \frac{[\varphi(\zeta)]}{\zeta - z} d\zeta = \frac{\beta_n^{(n)}}{z^n} + \frac{\beta_{n-1}^{(n)}}{z^{n-1}} + \dots + \frac{\beta_1^{(n)}}{z}; \quad z \in l_\rho(K).$$

Тогда всякая функция $f(z)$, аналитическая внутри какой-нибудь l_ρ и такая, что $f(\infty) = 0$, имеет единственное разложение $f(z) =$

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(z), \text{ причем коэффициенты определяются по формулам}$$

$$a_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{l_{\rho'}} f(\zeta) \frac{\varphi'(\zeta)}{[\varphi(\zeta)]^{n+1}} d\zeta, \quad \rho' < \rho.$$

В кольце $1 < |w| < \rho$ функция $f(\varphi^{-1}(w))$ имеет разложение Лорана. Следовательно, в области (K, l_ρ)

$$f(\zeta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n [\varphi(\zeta)]^n, \quad a_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=\rho'} f(\varphi^{-1}(w)) w^{-n-1} dw.$$

Умножим на $\frac{1}{2\pi i} \frac{1}{\zeta - z}$, где $z \in l_{\rho'}(K)$, и проинтегрируем по $\zeta \in l_{\rho'}$.

Так как $f(\zeta)/(\zeta - z)$ как функция ζ имеет в ∞ нуль по меньшей мере второго порядка, то ее вычет относительно ∞ равен 0. Поэтому получим

$$f(z) = \sum a_n \varphi_n(z). \text{ Теперь надо заметить, что } \varphi_n(z) \equiv 0 \text{ при } n \leq 0. \text{ В самом деле, обозначая } \varphi^{-1} = \psi, \text{ имеем } \varphi_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=\rho} \frac{\psi'(w)}{\psi(w) - z} w^n dw; \text{ при}$$

$$\text{этом } \psi(w) = \frac{b_1}{w} + \frac{b_2}{w^2} + \dots (|w| > 1).$$

Единственность разложения доказывается как в теореме Фабера⁽³⁾.

Общий случай. Для определенности предположим: $\infty \notin G$, $\infty \in D_0$.

Пусть $w = \varphi_q(z)$ — функция, конформно отображающая область $G_q = (K_q, \Gamma_q)$ на кольцо $1 < |w| < R_q$ с сохранением ориентации. По теореме 1 имеем $\varphi_q(z) = \varphi_q^2(\varphi_q^1(z))$. Производя, если нужно, дополнительные дробно-линейные преобразования, функции φ_q^1 и φ_q^2 выберем следующим «каноническим» образом. При $q \neq 0$ функция $t_q = \varphi_q^1(z)$ однолистка в области $\Gamma_q(K_q)$ и отображает эту область на область $\Gamma_q^1(K_q^1)$, содержащую точку $q = \infty$, так, что $\varphi_q^1(\infty) = \infty$; при этом $0 \in K_q^1(\Gamma_q^1)$. Функция $w = \varphi_q^2(t_q)$ однолистно отображает $K_q^1(\Gamma_q^1)$ на круг $|w| > 1$ так, что $\varphi_q^2(0) = \infty$. Функция $t_0 = \varphi_0^1(z)$ однолистно отображает область $\Gamma_0(K_0)$ на область $\Gamma_0^1(K_0^1)$, являющуюся внутренностью линии уровня $\Gamma_0^1 = l_{R_0}^0$ ограниченного континуума $K_0^1 = \varphi_0^1(K_0)$.

Пусть $z = \psi_q(w)$, $z = \psi_q^1(t_q)$, $t_q = \psi_q^2(w)$ — функции обратные, соответственно, к φ_q , φ_q^1 , φ_q^2 . Через $L_{\rho_q}^q$ ($1 < \rho_q < R_q$) обозначаются линии уровня области $G_q = (K_q, \Gamma_q)$; $l_{\rho_q}^q = \psi_q^2(\{|w| = \rho_q\})$ ($\rho_q > 1$). Все контуры ориентированы в силу отображений.

Определение базисных функций

$$e_{qn}(z) = \varphi_{qn}^2(\varphi_q^1(z)) \quad (q = 0, 1, \dots; n = 1, 2, \dots),$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_{0n}^2(t_0) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{l_{\rho_0}^0} \frac{[\varphi_0^2(\tau_0)]^n}{\tau_0 - t_0} d\tau_0 = \alpha_n^{(n)} t_0^n + \alpha_{n-1}^{(n)} t_0^{n-1} + \dots + \alpha_0^{(n)}, \\ \varphi_{qn}^2(t_q) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{l_{\rho_q}^q} \frac{[\varphi_q^2(\tau_q)]^n}{\tau_q - t_q} d\tau_q = \frac{\beta_{q,n}^{(n)}}{t_q^n} + \frac{\beta_{q,n-1}^{(n)}}{t_q^{n-1}} + \dots + \frac{\beta_{q,1}^{(n)}}{t_q}, \end{aligned}$$

или

$$e_{qn}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_{\rho_q}^q} \frac{[\varphi_q(\zeta)]^n}{\varphi_q^1(\zeta) - \varphi_q^1(z)} \frac{d}{d\zeta} \varphi_q^1(\zeta) d\zeta, \quad z \in L_{\rho_q}^q(K_q).$$

Формулы для коэффициентов

$$a_{qn} = \frac{1}{2\pi i} \int_{|w|=\rho_q} f_q(\psi_q(w)) \frac{1}{w^{n+1}} dw, \quad \text{где } f_q(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_{\rho_q}^q} \frac{f(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta.$$

Функции $f_q(\psi_q^1(t_q))$ регулярны, соответственно, в областях $\Gamma_q^1(K_q^1)$, при $q \neq 0$ $f_q(\psi_q^1(\infty)) = \infty$. К функции $f_0(\psi_0^1(t_0))$ применим теорему Фабера, а к остальным — лемму. Принимая во внимание формулу Коши $\tilde{f}(z) = \sum_q f_q(z)$, получим основное разложение. Чтобы доказать единственность,

умножим на $\frac{1}{2\pi i} \frac{1}{z - \zeta}$ и проинтегрируем по $z \in L_{\rho_q}^q$. Свойства 1° — 4° можно вывести из явных формул.

4. Теорема 3. Пусть даны континуум K и содержащая его односвязная область G . Пусть $e_0(z) \equiv 1$, $e_1(z), \dots, e_n(z), \dots$ — соответствующий основной базис. Для того чтобы функция $f(z)$, определенная на K , была аналитической в области G , необходимо и достаточно, чтобы для любого $\delta > 0$ и любого натурального n существовал многочлен

$\sum_{k=0}^n a_k e_k(z)$ такой, что $|f(z) - \sum_{k=0}^n a_k e_k(z)| \leq C(\delta) \left(\frac{1+\delta}{R}\right)^n$, $z \in K$ (то же

можно сказать о многочленах $\sum_{k=0}^n b_k [\varphi^1(z)]^k$). При этом $C(\delta)$ зависит только от $\sup_{z \in G} |f(z)|$, если функция ограничена в G .

Поступило
11 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Бернштейн, Сообщ. Харьковск. матем. общ., сер. 2, 13 (1912). ² G. Faber, Math. Ann., 57, 389 (1903). ³ А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, 1950.

С. И. ЗУХОВИЦКИЙ

АЛГОРИФМ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ЧЕБЫШЕВСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ФУНКЦИИ ПОЛИНОМОМ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 13 XII 1957)

1. Пусть на некотором компакте Q задана действительная непрерывная функция $f(q)$ и система из n действительных непрерывных и линейно независимых функций $\varphi_1(q), \dots, \varphi_n(q)$. Под задачей чебышевского приближения функции $f(q)$ при помощи полинома вида $\xi_1\varphi_1(q) + \dots + \xi_n\varphi_n(q)$ понимают задачу отыскания системы коэффициентов $(\xi_1^0, \dots, \xi_n^0) = x^0$ такой, чтобы уклонение

$$\max_{q \in Q} |\Delta(x^0, q)| = \max_{q \in Q} \left| \sum_{k=1}^n \xi_k^0 \varphi_k(q) - f(q) \right|$$

было наименьшим.

Для некоторых задач чебышевского приближения на сегменте еще Т. Л. Чебышевым ⁽¹⁾ и С. Н. Бернштейном ⁽²⁾ были созданы алгоритмы, позволяющие строить последовательность полиномов, уклонения которых сходятся к наименьшему уклонению. Некоторые алгоритмы были указаны Е. Я. Ремезом ⁽³⁾.

В работах ^(4, 5) построен конечный монотонный алгоритм для чебышевского приближения конечной системы несовместных линейных уравнений. В этих же работах показано, что для построения полинома, который приближенно наименее уклоняется от $f(q)$, достаточно рассмотреть η -сетку q_1, \dots, q_m компакта Q и найти этим алгоритмом чебышевское приближение системы несовместных линейных уравнений

$$\varphi_1(q_i)\xi_1 + \varphi_2(q_i)\xi_2 + \dots + \varphi_n(q_i)\xi_n = f(q_i) \quad (i = 1, \dots, m), \quad (1)$$

г. е. найти точку $x^* = (\xi_1^*, \dots, \xi_n^*)$, для которой

$$\max_i \left| \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_i) \xi_k^* - f(q_i) \right| = \inf_x \max_i \left| \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_i) \xi_k - f(q_i) \right|.$$

и при достаточно малом $\eta > 0$ уклонение полинома $\xi_1^*\varphi_1(q) + \dots + \xi_n^*\varphi_n(q)$ от $f(q)$ будет сколь угодно мало отличаться от наименьшего. Используя одну идею Валле-Пуссена, нетрудно показать (см., например, ⁽⁶⁾), как в случае приближения на сегменте обыкновенным или тригонометрическим многочленом по данному $\varepsilon > 0$ фактически подобрать $\eta > 0$ такое, чтобы уклонение приближенного полинома отличалось меньше, чем на ε , от наименьшего уклонения.

В настоящей работе мы приводим алгоритм для непосредственного построения чебышевского приближения непрерывной на компакте функции без предварительного перехода к системе (1) и, следовательно, без предварительного вычисления значений функций $\varphi_1(q), \dots, \varphi_n(q)$, $f(q)$ на η -сетке. В этом алгоритме приходится, в основном, иметь дело лишь со

значениями функций в особо важных для нашей задачи точках компакта Q , в которых модуль разности между приближающим полиномом и функцией $f(q)$ имеет наибольшее значение, т. е. в точках, выбор которых предопределен характером самих функций.

2. За первое приближение точки x^0 возьмем произвольную точку $x_1 = (\xi_1^{(1)}, \dots, \xi_n^{(1)})$ и найдем максимальное значение на Q модуля функции $\Delta(x_1, q) = \xi_1^{(1)} \varphi_1(q) + \xi_2^{(1)} \varphi_2(q) + \dots + \xi_n^{(1)} \varphi_n(q) - f(q)$.

Пусть $\max_{q \in Q} |\Delta(x_1, q)|$ достигается лишь в одной точке $q_0 \in Q$, так что $|\Delta(x_1, q_0)| > |\Delta(x_1, q)|$ для всех $q \in Q - \{q_0\}$.

Определим теперь направление градиента функции $|\Delta(x, q_0)|$ в точке x_1 , т. е. рассмотрим функцию от $z = (\zeta_1, \dots, \zeta_n)$ и от параметра ε

$$|\Delta(x_1 + \varepsilon z, q_0)| = \left| \Delta(x_1, q_0) + \varepsilon \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_0) \zeta_k \right|,$$

и определим $z = z_1$ так, чтобы производная

$$\frac{d}{d\varepsilon} \left| \Delta(x_1, q_0) + \varepsilon \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_0) \zeta_k \right|_{\varepsilon=0} = \text{sign } \Delta(x_1, q_0) \cdot \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_0) \zeta_k$$

была наибольшей по абсолютной величине и отрицательной при $\|z\| \rightarrow 0$

$$= \left[\sum_{k=1}^n \zeta_k^2 \right]^{1/2} = \text{const.} \text{ Получим}$$

$$z_1 = \{\lambda \varphi_k(q_0)\}_{k=1, \dots, n} = \{\zeta_k^{(1)}\}_{k=1, \dots, n},$$

где λ — произвольный множитель со знаком, обратным знаку $\Delta(x_1, q_0)$.

Возьмем теперь достаточно малое число $\eta_1 > 0$ и обозначим через Q_1 новый компакт, полученный выбрасыванием из Q всей внутренней сферы радиуса η_1 с центром в точке q_0 , за исключением самой точки q_0 . Определим, далее, из уравнения

$$\Delta(x_1 + \varepsilon z_1, q) = \delta \Delta(x_1 + \varepsilon z_1, q_0),$$

где $q \in Q - \{q_0\}$ и $\delta = \pm 1$, функцию

$$\varepsilon(q) = \frac{\delta \Delta(x_1, q) - \Delta(x_1, q_0)^2}{\sum_{k=1}^n [\varphi_k(q_0) - \delta \varphi_k(q)] \zeta_k^{(1)}} \quad (q \in Q_1 - \{q_0\}; \delta = \pm 1).$$

Пусть $\varepsilon(q_1)$ — наименьшее положительное значение этой функции на $Q_1 - \{q_0\}$ **.

За второе приближение точки x^0 мы примем точку

$$x_2 = x_1 + \varepsilon(q_1) z_1 = \{\zeta_k^{(1)} + \varepsilon(q_1) \zeta_k^{(1)}\}_{k=1, \dots, n} = \{\zeta_k^{(2)}\}_{k=1, \dots, n}.$$

В этой точке имеем:

$$|\Delta(x_1, q_0)| > |\Delta(x_2, q_0)| = |\Delta(x_2, q_1)| > |\Delta(x_2, q)| \quad (q \in Q_1 - \{q_0, q_1\}),$$

$$\Delta(x_2, q_0) = \delta_1 \Delta(x_2, q_1),$$

где δ_1 равно $+1$ или -1 .

Обозначим через Q_2 новый компакт, полученный выбрасыванием из Q всей внутренней сферы радиуса η_1 с центром в точке q_1 , за исключением самой точки q_1 .

* Если этот максимум достигается больше чем в одной точке, то это лишь ускорит процесс.

** Если наименьшее положительное значение функции $\varepsilon(q)$ достигается более чем в одной точке q_1 , то это лишь ускорит процесс.

Пусть уже построено p -е приближение x_p ($p \leq n$) так, что

$$|\Delta(x_p, q_0)| = |\Delta(x_p, q_1)| = \dots = |\Delta(x_p, q_{p-1})| > |\Delta(x_p, q)|$$

$$(q \in Q_{p-1} - \{q_0, q_1, \dots, q_{p-1}\}),$$

$$\Delta(x_p, q_0) = \delta_1 \Delta(x_p, q_1) = \dots = \delta_{p-1} \Delta(x_p, q_{p-1}) \quad (\delta_1, \dots, \delta_{p-1} = \pm 1),$$

и пусть Q_p — компакт, полученный выбрасыванием из Q_{p-1} внутренности сферы радиуса η_1 с центром в точке q_{p-1} , за исключением самой точки q_{p-1} .

Для построения $(p+1)$ -го приближения определим направление относительного градиента функции $|\Delta(x, q_0)|$ в точке x_p , т. е. определим $z = z_p$ так, чтобы производная

$$\frac{d}{d\varepsilon} |\Delta(x_p + \varepsilon z, q_0)|_{\varepsilon=0} = \text{sign } \Delta(x_p, q_0) \cdot \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_0) \zeta_k$$

была наибольшей по абсолютной величине и отрицательной при условиях:

$$1) \|z\| = \left(\sum_{k=1}^n \zeta_k^2 \right)^{1/2} = \text{const};$$

$$2) \Delta(x_p + \varepsilon z, q_0) = \delta_1 \Delta(x_p + \varepsilon z, q_1) = \dots = \delta_{p-1} \Delta(x_p + \varepsilon z, q_{p-1}) \quad (\text{т. е.},$$

$$\sum_{k=1}^n [\varphi_k(q_0) - \delta_v \varphi_k(q_v)] \zeta_k = 0 \quad (v = 1, \dots, p-1)).$$

Получим

$$z_p = \lambda \left\{ \text{sign } \Delta(x_p, q_0) \cdot \varphi_k(q_0) + \right.$$

$$\left. + \sum_{v=1}^{p-1} \mu_v [\varphi_k(q_0) - \delta_v \varphi_k(q_v)] \right\}_{k=1, \dots, n} = \{\zeta_k^{(p)}\}_{k=1, \dots, n},$$

где μ_1, \dots, μ_{p-1} определяются из системы

$$\sum_{k=1}^n \{[\varphi_k(q_0) - \delta_1 \varphi_k(q_1)] [\varphi_k(q_0) - \delta_i \varphi_k(q_i)]\} \mu_1 +$$

$$+ \sum_{k=1}^n \{[\varphi_k(q_0) - \delta_2 \varphi_k(q_2)] [\varphi_k(q_0) - \delta_i \varphi_k(q_i)]\} \mu_2 \dots$$

$$\dots + \sum_{k=1}^n \{[\varphi_k(q_0) - \delta_{p-1} \varphi_k(q_{p-1})] [\varphi_k(q_0) - \delta_i \varphi_k(q_i)]\} \mu_{p-1} =$$

$$= -\text{sign } \Delta(x_p, q_0) \cdot \sum_{k=1}^n \{\varphi_k(q_0) [\varphi_k(q_0) - \delta_i \varphi_k(q_i)]\} \quad (i = 1, \dots, p-1),$$

а знак у произвольного λ берется так, чтобы

$$\text{sign } \Delta(x_p, q_0) \cdot \sum_{k=1}^n \varphi_k(q_0) \zeta_k^{(p)} < 0.$$

Рассмотрим уравнение

$$\Delta(x_p + \varepsilon z_p, q_0) = \delta \Delta(x_p + \varepsilon z_p, q) \quad (q \in Q_p - \{q_0, \dots, q_{p-1}\}; \delta = \pm 1),$$

и найдем из него функцию

$$\varepsilon(q) = \frac{\delta \Delta(x_p, q) - \Delta(x_p, q_0)}{\sum_{k=1}^n [\varphi_k(q_0) - \delta \varphi_k(q)] \zeta_k^{(p)}} \quad (q \in Q_p - \{q_0, \dots, q_{p-1}\}; \delta = \pm 1).$$

Пусть $\varepsilon(q_p)$ — наименьшее положительное значение этой функции.

За $(p+1)$ -е приближение точки x^0 принимаем точку

$$x_{p+1} = x_p + \varepsilon(q_p) z_p = \{\xi_k^{(p)} + \varepsilon(q_p) \zeta_k^{(p)}\}_{k=1, \dots, n} = \{\xi_k^{(p+1)}\}_{k=1, \dots, n},$$

в которой будет

$$\begin{aligned} |\Delta(x_p, q_0)| &> |\Delta(x_{p+1}, q_0)| = |\Delta(x_{p+1}, q_1)| = \dots \\ \dots &= |\Delta(x_{p+1}, q_p)| > |\Delta(x_{p+1}, q)| \quad (q \in Q_p - \{q_0, \dots, q_p\}), \\ \Delta(x_{p+1}, q_0) &= \delta_1 \Delta(x_{p+1}, q_1) = \dots = \delta_p \Delta(x_{p+1}, q_p) \quad (\delta_1, \dots, \delta_p = \pm 1). \end{aligned}$$

Обозначим через Q_{p+1} компакт, полученный выбрасыванием из Q_p всей внутренности сферы радиуса η_1 с центром в точке q_p , за исключением самой точки q_p .

Будем продолжать предыдущий процесс до построения компакта Q_{r-1} и стационарной точки x_r , т. е. такой, что

$$|\Delta(x_r, q_0)| = |\Delta(x_r, q_1)| = \dots = |\Delta(x_r, q_{r-1})| > |\Delta(x_r, q)| \quad (q \in Q_{r-1} - \{q_0, \dots, q_{r-1}\}),$$

но не существует такого направления $z = z_r$, при движении вдоль которого (т. е. при возрастании $\varepsilon > 0$) все величины $|\Delta(x_r + \varepsilon z_r, q_0)|, \dots, |\Delta(x_r + \varepsilon z_r, q_{r-1})|$ уменьшались бы, оставаясь равными между собой*. Если стационарная точка x_r лежит внутри одного из симплексов (или одной из призм⁽⁶⁾), ограниченных плоскостями из системы

$$\varphi_1(q_i) \xi_1 + \varphi_2(q_i) \xi_2 + \dots + \varphi_n(q_i) \xi_n = f(q_i) \quad (i = 0, 1, \dots, r-1), \quad (2)$$

то полином $\sum_{k=1}^n \xi_k^{(r)} \varphi_k(q)$ наименее уклоняется от $f(q)$ на компакте Q_{r-1} .

и первая часть процесса на этом заканчивается. В противном случае z_r направляем из точки x_r к вершине симплекса (ребру призмы), имеющей максимальную характеристику, т. е. такую, что сумма числа плоскостей из (2), проходящих через нее, и числа плоскостей из (2), отделяющих ее от x_r , имеет наибольшее значение. Аналогично предыдущим шагам, строя функцию $\varepsilon(q)$, находим ее наименьшее положительное значение $\varepsilon(q_r)$ и получаем следующее приближение x_{r+1} (т. е. новую стационарную точку) и новый компакт Q_r .

Нетрудно показать, что после конечного числа шагов процесс закончится построением компакта $Q_{m_1} \subset Q$ (состоящим, возможно, лишь из конечного числа точек) и точки x_1^0 такой, что соответствующий полином наименее уклоняется от $f(q)$ на Q_{m_1} , причем имеет место неравенство

$$\max_{q \in Q_{m_1}} |\Delta(x_1^0, q)| \leq \inf_x \max_{q \in Q} |\Delta(x, q)| \leq \max_{q \in Q} |\Delta(x_1^0, q)|,$$

дающее удобную оценку точности, с которой уклонение нашего полинома приближает наименьшее уклонение на всем компакте Q .

3. Замечание. Процесс, конечно, можно повторить, взяв за первое приближение построенную точку x_1^0 , а за радиус выбрасываемых сфер число $\eta_2 < \eta_1$. Как уже указано в начале, при $\eta_k \rightarrow 0$ уклонение соответствующего полинома стремится к наименьшему уклонению.

Луцкий педагогический институт
им. Леси Украинки

Поступило
3 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Л. Чебышев, Полн. собр. соч., 2, М.—Л., 1947. ² С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, 1952. ³ Е. Я. Ремез, Про методи найкращого, в разумінні Чебишова, наближеного представлення функцій, Київ, 1935. ⁴ С. И. Зуховицкий, ДАН, 79, № 4 (1951). ⁵ С. И. Зуховицкий, Матем. сборн., 33 (75), 2 (1953).

* Если функции $\varphi_1(q), \dots, \varphi_n(q)$ не образуют системы Чебышева на Q , то x_r может оказаться стационарной точкой и при $r \leq n$.

Г. А. КАМЕНСКИЙ

К ОБЩЕЙ ТЕОРИИ УРАВНЕНИЙ С ОТКЛОНЯЮЩИМСЯ АРГУМЕНТОМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 22 I 1958)

§ 1. Постановка задачи и классификация. Дифференциальными уравнениями с отклоняющимся аргументом называются такие дифференциальные уравнения, в которых неизвестная функция и ее производные входят при различных значениях аргумента:

$$\Phi(t, y(\alpha_0(t)), \dots, y^{(m_0)}(\alpha_0(t)), y(\alpha_1(t)), \dots, y^{(m_1)}(\alpha_1(t)), \dots, y(\alpha_n(t)), \dots, y^{(m_n)}(\alpha_n(t))) = 0. \quad (1)$$

Функции $\alpha_0(t), \alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)$ заданы. Под производной $y^{(j)}(\alpha_i(t))$ понимается j -я производная функции $y(z)$, взятая при значении аргумента $z = \alpha_i(t)$.

Пусть $\alpha(t) = \max_{0 \leq i \leq n} [\alpha_i(t)]$. Будем полагать, что $\alpha_i(t)$ ($i=0, 1, 2, \dots, n$) непрерывны и таковы, что область изменения t можно разбить на такие сегменты $[t_v, t_{v+1}]$, на которых $\alpha(t)$ равна одной из функций $\alpha_i(t)$ и монотонна.

Рассмотрим фиксированный сегмент $[t_v, t_{v+1}]$. Без ограничения общности можно считать, что $\alpha(t) = \alpha_0(t)$ при $t \in [t_v, t_{v+1}]$. Введем новое независимое переменное $x = \alpha(t)$. Так как $\alpha_0(t) \geq \alpha_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, n$) при $t \in [t_v, t_{v+1}]$, то остальные функции $\alpha_i(t)$ можно представить в виде $\alpha_i(t) = x - \Delta_i(x)$, где $\Delta_i(x) \geq 0$.

Уравнение (1) приведет при этом к виду

$$F(x, y(x), \dots, y^{(m_0)}(x), y(x - \Delta_1(x_1)), \dots, y^{(m_1)}(x - \Delta_1(x)), \dots, y(x - \Delta_n(x)), \dots, y^{(m_n)}(x - \Delta_n(x))) = 0. \quad (2)$$

Обозначим $\mu = \max_{1 \leq i \leq n} [m_i]$. Фиксируем точку A_0 , называемую начальной.

Каждая функция $\Delta_i(x)$ определяет начальное множество E_0^i , состоящее из точки A_0 и тех точек $x - \Delta_i(x)$, для которых $x \geq A_0$, а $x - \Delta_i(x) < A_0$.

Положим $E_0 = \bigcup_{i=1}^n E_0^i$. На E_0 зададим μ раз дифференцируемую начальную функцию $\varphi(x)$. Обозначим $y_i = \varphi^{(i)}(A_0)$ ($i=0, 1, 2, \dots, \mu$). Если $\mu < m_0 - 1$, то зададим дополнительно числа $y_{\mu+1}, y_{\mu+2}, \dots, y_{m_0-1}$. Если A_0 изолирована в E_0 , то $y_0, y_1, \dots, y_{m_0-1}$ задаются произвольно.

Функция $y(x)$, определенная при $A_0 \leq x < B$, называется решением уравнения (2) с начальными данными $\varphi(x), y_0, y_1, \dots, y_{m_0-1}$, если * $y(A_0) = y_0, y'(A_0) = y_1, \dots, y^{(m_0-1)}(A_0) = y_{m_0-1}$ и $y(x)$ удовлетво-

* Под производной в конце отрезка здесь и всюду далее будем понимать одностороннюю производную.

ряет уравнению (2) при $A_0 \leq x < B$, причем, если $x \geq A_0$, а $x - \Delta_i(x) < A_0$, то вместо $y^{(i)}(x - \Delta_i(x))$ следует в уравнение (2) подставлять $\varphi^{(i)}(x - \Delta_i(x))$. (Можно на каждом E_0^i задать $m_i + 1$ произвольных функций $\varphi_{i0}(x)$, $\varphi_{i1}(x), \dots, \varphi_{im_i}(x)$ и, когда $x - \Delta_i(x) < A_0$, полагать $y^{(i)}(x - \Delta_i(x)) = \varphi_{ij}(x - \Delta_i(x))$. Числа $y_0, y_1, \dots, y_{m_0-1}$ можно также задавать произвольно.)

Здесь разбирается случай, когда уравнение (2) разрешимо относительно $y^{(m_0)}(x)$:

$$\begin{aligned} y^{(m_0)} x &= f(x, y(x), \dots, y^{(m_0-1)}(x), y(x - \Delta_1(x)), \dots \\ &\dots, y^{(m_1)}(x - \Delta_1(x)), \dots, y(x - \Delta_n(x)), \dots, y^{(m_n)}(x - \Delta_n(x))). \end{aligned} \quad (3)$$

Обозначим $\lambda = m_0 - \mu$.

Уравнения, для которых $\lambda > 0$, называются уравнениями с запаздывающим аргументом. Уравнения, для которых $\lambda = 0$, называются уравнениями нейтрального типа. Уравнения, для которых $\lambda < 0$, назовем уравнениями опережающего типа. В частности, уравнения с опережающим аргументом (см. (1), гл. 5, § 1) в случае возможности приведения их к виду (3) оказываются уравнениями опережающего типа.

§ 2. Существование, единственность и гладкость решений и непрерывная зависимость от начальных данных в случае применимости метода последовательного интегрирования. Метод последовательного интегрирования (метод шагов) для случая, когда правая часть уравнения зависит от одной функции запаздывания, известен (см., например, (1), гл. 5, § 2). В этом параграфе метод последовательного интегрирования применяется в случае, когда правая часть уравнения зависит от нескольких функций запаздывания.

Функции $\Delta_1(x), \Delta_2(x), \dots, \Delta_n(x)$ непрерывны.

Пусть (A_0, A_1) — максимальный интервал с левым концом в точке A_0 такой, что, если $x \in (A_0, A_1)$, то $x - \Delta_i(x) \in E_0$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Обозначим $E_1 = (A_0, A_1]$, $F_1 = E_0 \cup E_1$. Пусть таким образом определены A_1, A_2, \dots, A_{k-1} и множества E_1, E_2, \dots, E_{k-1} и F_1, F_2, \dots, F_{k-1} . Тогда (A_{k-1}, A_k) — максимальный интервал с левым концом в точке A_{k-1} такой, что, если $x \in (A_{k-1}, A_k)$, то $x - \Delta_i(x) \in F_{k-1}$ ($i = 1, 2, \dots, n$), $E_k = (A_{k-1}, A_k]$, $F_k = \bigcup_{i=0}^k E_i$.

Для того чтобы отрезок $[A_0, B]$ покрывался конечным числом множеств E_k , необходимо и достаточно, чтобы для каждого $i = 1, 2, \dots, n$ либо $\Delta_i(A_0) > 0$, либо $\Delta_i(A_0) = 0$, но существовал отрезок $[A_0, A_1^i]$ такой, что $x - \Delta_i(x) < A_0$ при $x \in [A_0, A_1^i]$ и чтобы $\Delta_i(x) > 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$) при $x \in (A_0, B]$.

Решение находится последовательно на множествах $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$, причем на каждом шаге нахождение решения уравнения (3) сводится к интегрированию обыкновенного дифференциального уравнения без запаздываний. Если на каждом шаге решение задачи Коши единственно, то единственно решение задачи Коши для уравнения (3).

Обозначим множество всех таких точек x , что $x - \Delta_i(x) = A_0$ по крайней мере для одной из функций $\Delta_i(x)$, через X_1 ; множество всех таких точек x , что $x - \Delta_i(x)$ по крайней мере для одной из функций $\Delta_i(x)$ принадлежит к X_1 , обозначим через X_2 ; если таким образом определены X_1, X_2, \dots, X_{j-1} , то X_j — множество всех таких точек x , что $x - \Delta_i(x)$ принадлежит к X_{j-1} по крайней мере для одной из функций $\Delta_i(x)$. Если функции $\Delta_i(x)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) отличны от нуля на некотором сегменте с левым концом в точке A_0 и график каждой из них пере-

секается с любой прямой с угловым коэффициентом, равным единице, конечное число раз, то на этом сегменте лежит конечное число точек, принадлежащих множествам X_j .

Положим $\gamma_i(z) = \sup_t E\{t, t - \Delta_i(t) < z, t > z\}$ и $\gamma_i(z) = z$, если это множество пусто. Обозначим $\Gamma(z) = \max_{1 \leq i \leq n} \gamma_i(z)$. $\Gamma(A_0) = \Gamma_1$, $\Gamma(\Gamma_1) = \Gamma_2, \dots$, $\Gamma(\Gamma_{k-1}) = \Gamma_k$. $H_1 = (A_0, \Gamma_1]$, $H_2 = (\Gamma_1, \Gamma_2]$, \dots , $H_k = (\Gamma_{k-1}, \Gamma_k]$. Через \tilde{E}_k и \tilde{H}_k будем обозначать пересечения множеств E_k и H_k со всеми множествами X_j .

Теорема 1. Пусть на множестве E_0 начальная функция дифференцируема $l \geq \mu$ раз, функции f и $\Delta_i(x)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) дифференцируемы по своим аргументам $l + (k-1)\lambda - \mu$ раз и существуют решения обыкновенных дифференциальных уравнений, получающихся при применении метода последовательного интегрирования. Тогда, если $\lambda \leq 0$, то решение $y(x)$ уравнения (3) дифференцируемо $l + k\lambda$ раз на множестве \tilde{E}_k ; если $\lambda \geq 0$, то решение $y(x)$ уравнения (3) дифференцируемо $l + k\lambda$ раз на множестве \tilde{H}_k .

Теорема 2. Пусть $\varphi(x)$, $y_0, y_1, \dots, y_{m_0-1}$ и $\bar{\varphi}(x)$, $\bar{y}_0, \bar{y}_1, \dots, \bar{y}_{m_0-1}$ — начальные данные, а $y(x)$ и $\bar{y}(x)$ — решения, им соответствующие, и пусть выполнены условия теоремы 1 и, кроме того, решения обыкновенных дифференциальных уравнений, получающихся при применении метода последовательного интегрирования, непрерывно зависят от начальных условий. Тогда, каковы бы ни были $\varepsilon > 0$ и натуральное число k , существует такое число $\delta = \delta(\varepsilon, k) > 0$, что, если $|\varphi^{(j)}(x) - \bar{\varphi}^{(j)}(x)| < \delta$ ($j = 0, 1, \dots, l$; $l \geq \mu$), $|y_j - \bar{y}_j| < \delta$ ($j = 0, 1, \dots, m_0 - 1$), то $|y^{(j)}(x) - \bar{y}^{(j)}(x)| < \varepsilon$ ($j = 0, 1, \dots, l + k\lambda$) при $x \in \tilde{E}_k$ для $\lambda \leq 0$ и при $x \in \tilde{H}_k$ для $\lambda \geq 0$.

§ 3. Существование, единственность и непрерывная зависимость от начальных данных решений дифференциальных уравнений нейтрального типа в случае, когда метод последовательного интегрирования не применим*. Будем рассматривать систему n уравнений первого порядка, которая в векторной форме записывается в виде уравнения

$$y'(x) = G(x, y(x), \dots, y(x - \Delta_i(x)), \dots, y'(x - \Delta_i(x)), \dots, y(x - \Delta_j(x)), \dots, y'(x - \Delta_j(x)), \dots), \quad (4)$$

где G — вектор-функция от x и $2m + 2p + 1$ векторов $y(x)$, $y'(x - \Delta_i(x))$, $y'(x - \Delta_i(x))$ ($i = 1, 2, \dots, m$); $y(x - \Delta_j(x))$, $y'(x - \Delta_j(x))$ ($j = 1, 2, \dots, p$).

Функции запаздывания будем считать принадлежащими к одной из двух групп. Функции первой группы $\Delta_i(x)$ ($i = 1, 2, \dots, m$) обладают тем свойством, что $x - \Delta_i(x) > A_0$ на некотором интервале (A_0, B_i) справа от точки A_0 . Функции второй группы $\Delta_j(x)$ ($j = 1, 2, \dots, p$) таковы, что либо $\Delta_j(A_0) > 0$, и тогда необходимо существуют интервалы (A_0, B_j) справа от точки A_0 такие, что $x - \Delta_j(x) < A_0$ при $x \in (A_0, B_j)$, либо $\Delta_j(A_0) = 0$, но все же существуют интервалы (A_0, B_j) справа от точки A_0 такие, что $x - \Delta_j(x) < A_0$ при $x \in (A_0, B_j)$. На начальном множестве задается начальная вектор-функция $\varphi(x)$. Обозначим $B = \min_{ij} (B_i, B_j)$.

Пусть $x \in (A_0, B)$. Тогда $x - \Delta_j(x) < A_0$ и вместо $y(x - \Delta_j(x))$, $y'(x - \Delta_j(x))$ в уравнение (4) можно подставить известные $\varphi(x - \Delta_j(x))$, $\varphi'(x - \Delta_j(x))$, вследствие чего уравнение (4) можно записать в виде

* Для уравнений с запаздывающим аргументом соответствующие теоремы в этом случае доказываются обычными методами (см., например, (1), гл. 5, § 3).

$$y'(x) = g(x, y(x), \dots, y(x - \Delta_i(x)), \dots, y'(x - \Delta_i(x)), \dots) \quad (5)$$

$$(i = 1, 2, \dots, m).$$

Чтобы уравнение (5) имело решение с начальным значением y_A и производной от решения в начальной точке, равной y'_A , необходимо, чтобы y'_A было действительным корнем конечного векторного уравнения относительно z

$$z = g(A, y_A, y_A, \dots, y_A, z, \dots, z). \quad (6)$$

Обозначим $\mu_\xi^i = \inf_{A_0 \leq x \leq \xi} D \Delta_i(x)$, где $D \Delta_i(x)$ есть нижнее производное число функции $\Delta_i(x)$ в точке x .

Если z — n -мерный вектор, то $|z| = \max_{1 \leq i \leq n} |z_i|$.

Теорема 3. Пусть y'_A есть действительный корень уравнения (6), функция $g(u_1, u_2, \dots, u_{2m+2})$ удовлетворяет условию Липшица по $u_1, u_2, \dots, u_{2m+2}$ с константами $p, q, r_1, r_2, \dots, r_m, s_1, s_2, \dots, s_m$ в некоторой окрестности точки $(A, y_A, y_A, \dots, y_A, y'_A, \dots, y'_A)$ и существует такое $\xi \in (A, B]$, что $\mu_\xi^i > 0$ ($i = 1, 2, \dots, m$) и

$$\lambda = \max_{1 \leq i \leq m} s_i (1 - \mu_\xi^i) < \frac{1}{m}. \quad (7)$$

Тогда существует на некотором полуинтервале $[A_0, A_0 + h)$ единственное непрерывно дифференцируемое решение $y(x)$ уравнения (5) с начальным значением y_A , производной, равной y'_A в точке A_0 и удовлетворяющей условию Липшица на $[A_0, A_0 + h)$.

Теорема 3 является обобщением теоремы, доказанной в работе (2), которая получается из нее при $m = 1$. В этой работе приведен также пример, когда уже при $s(1 - \mu_\xi) = 1$ нарушается единственность.

Пусть теперь в уравнении (5) $m = 2$ и функции запаздывания связаны соотношением $\Delta_2(x) = \Delta_1(x) + \Delta_1(x - \Delta_1(x))$. Тогда в теореме 3 условие (7) можно заменить условием $s(1 - \mu_\xi^1) < 1/2(\sqrt{5} - 1)$, где $s = \max[s_1, s_2, 1]$. К уравнениям этого вида приводятся уравнения Эйлера при решении вариационных задач в случае, когда подынтегральная функция зависит от одного запаздывания (см. (1), гл. 6, § 3).

Теорема 4. Пусть выполнены условия теоремы 3 и \bar{y}'_A есть корень уравнения (6), соответствующий значению \bar{y}_A . Пусть уравнение (6) определяет z как непрерывную функцию от y_A в некоторой окрестности \bar{y}_A . Если эта функция многозначна, то пусть непрерывна та ее ветвь, на которой лежит y'_A .

Тогда, если задано произвольное число $\varepsilon > 0$ и некоторое X , $A_0 < X \leq A_0 + h$, то существует такое $\delta > 0$, что, если $|y_A - \bar{y}_A| < \delta$, то существует такой корень y'_A уравнения (6), соответствующий значению y_A , что для решений $y(x)$ и $\bar{y}(x)$ уравнения (5) с начальными значениями y_A и \bar{y}_A и производными в начальной точке, равными y'_A и \bar{y}'_A , выполняется $|y(x) - \bar{y}(x)| < \varepsilon$ и $|y'(x) - \bar{y}'(x)| < \varepsilon$ при $A_0 \leq x \leq X$.

Если после применения теоремы 3 или 4 взять точку $A_0 + h$ за начальную, то станет возможным метод последовательного интегрирования и можно применять теорему 1 или 2.

Поступило
17 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Э. Эльсгольц, Качественные методы в математическом анализе, 1955.
- ² Г. А. Каменский, Уч. зап. МГУ, матем., 8, в. 181, 83 (1956).

А. М. ОЛЕВСКИЙ

О ЛИНЕЙНЫХ МЕТОДАХ СУММИРОВАНИЯ

(Представлено академиком П. С. Александровым 25 I 1958)

В заметке приводятся некоторые результаты, относящиеся к суммированию последовательностей матрицами Теплица.

О п р е д е л е н и я. Матрица A сильнее B , если каждая последовательность, суммируемая B к конечному пределу, суммируется A к тому же самому пределу. Если это свойство распространено также на последовательности, суммируемые к бесконечности одного знака, то говорим, что матрица A вполне сильнее B . Элементы матрицы A мы будем обозначать a_{ij} , где индекс i есть номер строки, а j — номер столбца. Матрица A называется нормальной, если $a_{ij} = 0$ ($i < j$) и $a_{ii} \neq 0$. Цепочку матриц A_i назовем вложенной, если A_{i+1} сильнее A_i . Аналогично определяем вполне вложенную цепочку матриц. Нормы матриц будем обозначать

$$|A| = \sup_i \sum_{j=1}^{\infty} |a_{ij}|; \quad \|A\| = \overline{\lim}_i \sum_{j=1}^{\infty} |a_{ij}|.$$

§ 1. Теорема 1. Пусть задано произвольное счетное множество матриц Теплица и расходящийся на множестве E функциональный ряд. члены которого ограничены на этом множестве. Тогда между членами этого ряда можно так вставить нули, чтобы полученный ряд не суммировался ни в одной точке множества E ни одной из заданных матриц.

В случае, когда все матрицы совпадают, а члены ряда — константы, получаем результаты, содержащиеся в (1).

С л е д с т в и е 1. Рассмотрим функцию $\Phi(x) \in L(0, 2\pi)$ с всюду расходящимся рядом Фурье (пример А. Н. Колмогорова (2)). Известно, что ряд Фурье суммируется почти всюду методом $(C, 1)$ (теорема Фейера — Лебега). Вместе с тем из нашей теоремы следует, что ряд Фурье функции $\Phi(x)$ можно так разбавить нулями, чтобы он нигде не суммировался ни одним из методов (C, α) .

С л е д с т в и е 2. Рассмотрим ряд с частными суммами $1, 0, 1, 0, \dots$. В применении к нему наша теорема представляет собой обобщение теоремы Штейнгауза (3) на случай счетного множества матриц. Именно, получаем следующее утверждение: существует последовательность, состоящая из единиц и нулей, не суммируемая ни одной из наперед заданного счетного множества матриц Теплица. Заметим, что эту последовательность всегда можно выбрать так, чтобы она не содержала ни одной тройки последовательных нулей или последовательных единиц.

Укажем, что теорема 1 может быть использована при доказательстве некоторых теорем о безусловной суммируемости.

§ 2. Следствие 2 показывает, что сумма полей счетного множества матриц Теплица сохраняет существенные черты поля одной матрицы. В связи с этим естественно поставить вопрос о накрываемости счетного множества матриц, т. е. о построении матрицы более сильной, чем счетное

множество данных. Известно, что в самом общем виде этот вопрос решается отрицательно (см., например, ⁽⁴⁾). Любопытно, однако, найти условия, при которых задача имеет решение. Нас, в частности, будет интересовать вопрос о накрытии цепочки вложенных нормальных матриц Теплица. Можно доказать существование ненакрываемой цепочки таких матриц (в пространстве ограниченных последовательностей этот факт следует из результатов ⁽⁴⁾). Достаточные условия накрываемости такой цепочки будут получены далее как следствие более общих теорем.

Теорема 2. Пусть дано счетное множество произвольных матриц Теплица C_i . Образует новые матрицы $A_i = C_i \cdot C_{i-1} \dots C_1 \cdot A_0$. Тогда, для того, чтобы существовала матрица Теплица более сильная, чем все A_i в пространстве ограниченных последовательностей, достаточно выполнения неравенства

$$\sup_{i > j} \|C_i \dots C_{j+2} \cdot C_{j+1}\| = H(j) < \infty. \quad (1)$$

Теорема 2 содержит в себе результаты ⁽⁵⁾. Условие, содержащееся в ⁽⁵⁾, следующее:

$$\prod_{i=1}^{\infty} |C_i| < \infty. \quad (2)$$

Условие (1) шире (2), поскольку

$$\|C_i \dots C_{j+1}\| \leq \prod_{k=j+1}^i \|C_k\| \leq \prod_{k=j+1}^i |C_k| \leq \prod_{k=1}^{\infty} |C_k|.$$

Для произвольных последовательностей аналогичная теорема имеет место, если матрицы C_i конечнострочны. Именно, справедлива теорема 3.

Теорема 3. Пусть дано счетное множество конечнострочных матриц Теплица C_i . Тогда для того, чтобы существовала матрица сильнее всех $A_i = C_i \cdot C_{i-1} \dots C_1 \cdot A_0$, достаточно, чтобы было выполнено условие (1),

Последнюю теорему применим к поставленному выше вопросу о накрытии вложенной цепочки нормальных матриц. Предварительно сформулируем лемму.

Лемма. Пусть A и B — две нормальные матрицы Теплица и A сильнее B . Тогда $A = CB$, где C — матрица Теплица.

Из леммы следует, что любая цепочка вложенных нормальных матриц может быть получена конструкцией, указанной в теореме 3. Исходя из этого, получаем следующие достаточные условия.

Теорема 4. Пусть A_i — цепочка вложенных нормальных матриц Теплица. Если выполнено условие $\sup_{i > j} \|C_{ij}\| = H(j) < \infty$, где $A_i = C_{ij} A_j$, то существует нормальная матрица, более сильная, чем все A_i .

Из теоремы 4, в частности, следует, что существует матрица, суммирующая любое наперед заданное счетное множество последовательностей.

§ 3. Теорема 3 оказывается полезной при рассмотрении вопросов, аналогичных изложенным в предыдущем параграфе, но относительно полной накрываемости цепочки вполне вложенных матриц. Любопытно, что на этот раз ответ оказывается принципиально иным, чем в случаях ограниченной ⁽⁴⁾, и обычной (теорема 4) накрываемости.

Теорема 5. Пусть дано счетное множество вполне регулярных конечнострочных матриц C_i . Образует новые матрицы $A_i = C_1 \cdot C_{i-1} \dots C_1 \cdot A_0$. Тогда существует матрица вполне более сильная, чем все A_i .

Из теоремы 5 следует:

Теорема 6. Для любой цепочки вполне вложенных нормальных матриц Теплица существует матрица вполне более сильная, чем все матрицы цепочки.

Отметим примыкающую сюда по формулировке, но требующую иного доказательства теорему 7.

Теорема 7. Для любой цепочки вполне вложенных положительных матриц Теплица (не обязательно конечнострочных) существует матрица, которая ограничительно сильнее их всех в совокупности.

§ 4. В этом параграфе мы рассмотрим вопрос о суммировании конечного множества последовательностей к заданным числам. Для ограниченных последовательностей он был наиболее полно изучен в работе А. Л. Брудно⁽⁴⁾. Мы рассмотрим этот вопрос для произвольных последовательностей.

Очевидно, что в случае линейной зависимости последовательностей (последовательности называются линейно зависимыми, если существует нетривиальная сходящаяся их линейная комбинация) обобщенные пределы, доставляемые матрицей Теплица, подчиняются той же линейной зависимости. Пусть теперь данные последовательности линейно независимы. Оказывается, что в этом случае задача всегда имеет решение.

Теорема 8. Пусть задано $m + n$ линейно независимых последовательностей a_i^k ($1 \leq k \leq m + n$; $i = 1, 2, \dots$) и m чисел λ_k . Тогда существует нормальная матрица, суммирующая a_i^k ($1 \leq k \leq m$) соответственно к λ_k и не суммирующая a_i^k ($m + 1 \leq k \leq m + n$).

В случае, когда все последовательности ограничены, получаем соответствующие результаты А. Л. Брудно⁽⁴⁾, при этом доказательство может быть проведено проще.

Отметим, что результаты этого параграфа могут быть определенным образом обобщены на случай счетного множества последовательностей.

§ 5. **О п р е д е л е н и е.** Ядром ограниченной последовательности называется минимальный отрезок, содержащий ее замыкание.

В этом параграфе мы сформулируем одну теорему о ядрах (отметим, что она имеет отношение к исследованию вопроса о полной накрываемости двух вполне регулярных матриц).

Назовем две матрицы совместными на бесконечности, если не существует последовательности, суммируемой одной из них к $+\infty$, а другой к $-\infty$.

Теорема 9. Пусть A и B — две матрицы Теплица, совместные на бесконечности. Тогда для любой ограниченной последовательности t_i ядра последовательностей $A(t_i)$ и $B(t_i)$ пересекаются.

Следствие. Две произвольные совместные на бесконечности матрицы Теплица ограничительно совместны.

В заключение автор искренне благодарит П. Л. Ульянова за большое внимание и ценные критические замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Даревский, Матем. сборн., 7 (49), 3, 549 (1940). ² А. Н. Колмогоров, С. R., 183, 1327 (1926). ³ H. Steinhilber, Prace mat., fiz. 22, 121 (1911). ⁴ А. Л. Брудно, Матем. сборн., 16 (58), 2, 205 (1945). ⁵ G. Peterson, Math. Zs., 68, 184 (1957).

А. И. ПЕРОВ

О ТЕОРЕМАХ ЕДИНСТВЕННОСТИ ДЛЯ ОБЫКНОВЕННЫХ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 29 I 1958)

В настоящей статье предлагаются новые теоремы единственности для дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x), \quad (1)$$

усиливающие ряд известных ранее предложений.

Уравнение (1) рассматривается в вещественном банаховом пространстве E . Производная понимается в сильном смысле. Оператор $f(t, x)$ со значениями в E предполагается определенным при $0 < t \leq \alpha$, $\|x - x_0\| \leq \beta$. Изучаются непрерывные решения, удовлетворяющие уравнению (1) при $0 < t \leq \alpha$ и удовлетворяющие начальному условию

$$x(0) = x_0, \quad (2)$$

В случае, когда E — n -мерное пространство, установленные ниже предложения превращаются в теоремы единственности для систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Если E — пространство последовательностей, то уравнение (1) является бесконечной системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Наконец, если E — пространство функций, то уравнение (1) — это уравнение с частными производными (например, интегро-дифференциальное уравнение).

Вопрос о существовании решений задачи (1) — (2) нами не рассматривается. Для случая, когда $f(t, x)$ — оператор, непрерывный по совокупности переменных, теоремы существования см. в (1). Случай, когда $f(t, x)$ непрерывен по совокупности переменных лишь при $t > 0$, исследован В. А. Чечиком (2) для конечных систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Без существенных изменений на уравнения в банаховых пространствах переносятся теоремы существования Каратеодори (3, 4).

1. Ниже через $\lambda(z)$ обозначен непрерывный функционал, определенный на шаре $\|z\| \leq 2\beta$, для которого $\lambda(0) = 0$, $\lambda(z) > 0$ при $\|z\| > 0$. Предполагается, что приращение функционала $\lambda(z)$ может быть оценено следующим образом

$$\lambda(z + h) - \lambda(z) \leq D(z, h) + \alpha(z, h), \quad (3)$$

где функционал $D(z, h)$ непрерывен по h и однороден:

$$tD(z, h) \leq D(z, th), \quad t \geq 0, \quad (4)$$

а функционал $\alpha(z, h)$ при каждом фиксированном значении z удовлетворяет условию

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{\alpha(z, h)}{\|h\|} = 0. \quad (5)$$

В качестве функционала $\lambda(z)$ может фигурировать дифференцируемый по Фреше функционал. Во многих случаях удобно рассматривать различ-

ые нормы (даже недифференцируемые). В случае, когда E одномерно, удобно положить $\lambda(z) = |z|$. Тогда

$$D(z, h) = \begin{cases} \operatorname{sign} z \cdot h, & z \neq 0, \\ |h|, & z = 0. \end{cases}$$

Приведем еще один пример. Пусть E — n -мерное пространство, $z = \{z_1, \dots, z_n\}$, $h = \{h_1, \dots, h_n\}$. Если положить

$$\lambda(z) = \left(\sum_{i=1}^n |z_i|^p \right)^{1/p}, \quad p \geq 1, \quad (6)$$

то в качестве $D(z, h)$ можно взять

$$D(z, h) = \begin{cases} \lambda(z)^{1-p} \sum_{i=1}^n |z_i|^{p-1} |h_i|, & z \neq 0, \\ \lambda(h), & z = 0. \end{cases}$$

2. Во всей статье предполагается, что правая часть уравнения (1) удовлетворяет условию

$$D[x - y, f(t, x) - f(t, y)] \leq k \frac{\lambda(x - y)}{t} + t^k a(t) L \left[\frac{\lambda(x - y)}{t^k} \right] \quad (7)$$

при $0 < t \leq \alpha$, $\|x - x_0\| \leq \beta$, $\|y - x_0\| \leq \beta$, $x \neq y$, $\lambda(x - y) \leq \gamma t^k$. Здесь γ — некоторое неотрицательное число. Относительно функции $a(t)$ предполагается, что

$$\lim_{t \rightarrow +0} \int_t^{\gamma} a(\tau) d\tau < +\infty.$$

Относительно функции $L(v)$ предполагается, что она непрерывна при $0 \leq v \leq \gamma$, положительна при $v > 0$ и

$$\int_0^{\gamma} \frac{dv}{L(v)} = +\infty.$$

Будем говорить, что два решения $x(t)$ и $y(t)$ задачи (1) — (2) эквивалентны (принадлежат одному классу эквивалентности), если

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\|x(t) - y(t)\|}{t^k} = 0. \quad (8)$$

Л е м м а 1. Если выполнено условие (7), то каждый класс эквивалентных решений состоит не более чем из одного элемента.

3. Для того чтобы из леммы 1 получить единственность решения задачи (1) — (2), необходимо на правую часть уравнения (1) наложить такие ограничения, при которых любые решения эквивалентны.

Пусть, например, правая часть уравнения (1) определена при $t = 0$, $x = x_0$, причем рассматриваются решения, удовлетворяющие уравнению при $0 \leq t$. Тогда каждые два решения будут удовлетворять условию (8) при $0 \leq k \leq 1$. В этом случае теорема единственности будет иметь место, если в условии (7) $0 \leq k \leq 1$.

Полагая $k = 0$, мы приходим к теореме Оsgуда — Тамаркина ^(4, 5). Более точно, мы получаем обобщение теоремы Оsgуда — Тамаркина на случай уравнений в банаховых пространствах.

Полагая $k = 1$, получаем обобщение теоремы Розенблатта — Нагумо — Иеррона (см. ⁽⁴⁾). Обобщение получается даже для случая конечной системы

дифференциальных уравнений, так как для получения условий Розенблатта — Нагумо — Перрона нужно положить $a(t) \equiv 0$. Другие обобщения указанных теорем на случай банаховых пространств можно найти в (6, 7).

Выбирая различными функции $a(t)$ и $L(v)$, можно получить обобщения на уравнения в банаховых пространствах других известных теорем единственности (см. (4)). Отметим также, что использование функционала (6) приводит к теореме, близкой к условиям единственности Цвирнера (8).

В случае, когда уравнение (1) сингулярно в смысле В. А. Чечика, т. е. решение удовлетворяет уравнению лишь при $0 < t \leq \alpha$, условие (8) выполняется без дополнительных предположений лишь в случае $k = 0$. Отметим, что в этом случае ($k = 0$) из леммы 1 вытекает теорема единственности доказанная для более частного вида уравнений В. А. Чечиком (2).

Для случая сингулярного уравнения при $0 \leq k \leq 1$ мы будем дополнительно предполагать, что

$$D[x - y, f(t, x) - f(t, y)] \leq N(t, \lambda(x - y)) \quad (9)$$

при $0 < t < \alpha$, $\|x - x_0\| \leq \beta$, $\|y - x_0\| \leq \beta$, $x \neq y$. Относительно функции $N(t, u)$ будем предполагать, что она непрерывна при $0 \leq t \leq \alpha$, $u \geq 0$ и что $N(t, 0) = 0$.

Лемма 2. Если выполнено условие (9), то каждые два решения задачи (1) — (2) удовлетворяют условию (8) при $0 \leq k \leq 1$.

4. В дальнейших рассуждениях используется еще один вид ограничений на правую часть уравнения (1). Эти ограничения имеют вид

$$D[x - y, f(t, x) - f(t, y)] \leq b(t) M(\lambda(x - y)) \quad (10)$$

при $0 < t < \alpha$, $\|x - x_0\| \leq \beta$, $\|y - x_0\| \leq \beta$, $x \neq y$, $\lambda(x - y) \leq \delta$. Здесь $b(t)$ непрерывна и положительна при $0 \leq t \leq \alpha$, функция $M(u)$ ($M(0) = 0$) непрерывна при $0 \leq u \leq \delta$ и положительна при $0 < u \leq \delta$, причем

$$\int_0^{\delta} \frac{du}{M(u)} < +\infty.$$

Предполагается также, что при достаточно малых t выполнено неравенство

$$\int_0^t b(\tau) d\tau \leq \int_0^{\varepsilon t^k} \frac{du}{M(u)}, \quad (11)$$

каково бы ни было $\varepsilon > 0$.

Лемма 3. Если выполнено условие (10), то каждые два решения задачи (1) — (2) удовлетворяют условию (8), в котором k — число из (11).

5. Как мы уже упоминали, объединение леммы 1 с условиями единственности класса эквивалентных решений дает теоремы единственности решений.

Теорема 1. Пусть выполнено условие (7), в котором $0 \leq k \leq 1$. Тогда решение задачи (1) — (2), удовлетворяющее уравнению (1) и при $t = 0$, единственно.

Пусть выполнено условие (7), в котором $k > 1$. Тогда для единственности решения задачи (1) — (2), удовлетворяющего уравнению (1) и при $t = 0$, достаточно, чтобы выполнялось условие (10).

Теорема 2. Пусть выполнено условие (7). Тогда для единственности решения задачи (1) — (2), удовлетворяющего уравнению (1) при $t > 0$, достаточно, чтобы при $0 < k \leq 1$ было выполнено условие (9), а при $k > 1$ — условие (10).

6. Если в условиях теоремы 1 при $k > 1$ положить $\lambda(z) = \|z\|$, $D(z, h) = \|h\|$, $a(t) \equiv 0$, $b(t) \equiv 1$, $M(u) = pu^\alpha$, $\alpha > 1 - \frac{1}{k}$, то мы придем к теореме Красносельского — Крейна (⁷).

Автор выражает благодарность М. А. Красносельскому за внимание и советы.

Воронежский государственный
университет

Поступило
29 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функциональному анализу, Воронеж, в. 2 (1956). ² В. А. Чечик, ДАН, **108**, № 5 (1956). ³ К. Сага-теодору, Vorlesungen über reelle Funktionen, Leipzig — Berlin, 1918. ⁴ Дж. Сансоне, Обыкновенные дифференциальные уравнения, 2, ИЛ, 1954. ⁵ И. Г. Петровский, Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений, 1952. ⁶ М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, ДАН, **102**, № 1 (1955). ⁷ М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Усп. матем. наук, **11**, № 1, 67 (1956). ⁸ G. Z w i r n e r, Rend. Sem. Mat. di Roma (4), 1 (1937).

В. А. ПЛИСС

НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ
В ЦЕЛОМ ДЛЯ ОДНОЙ СИСТЕМЫ ТРЕХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ
УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 24 I 1958)

В настоящей заметке рассматривается система трех уравнений

$$\frac{dx}{dt} = y - ax - f(x), \quad \frac{dy}{dt} = z - bf(x), \quad \frac{dz}{dt} = -cf(x), \quad (1)$$

где постоянные a , b и c подчиняются неравенствам

$$ab > c, \quad b > 0, \quad c > 0, \quad (2)$$

а непрерывная функция $f(x)$ удовлетворяют условию единственности решений системы (1) и обобщенному условию Гурвица

$$xf(x) > 0 \quad \text{при } x \neq 0; \quad f(0) = 0. \quad (3)$$

Систему (1) при условиях (2) и (3) рассматривал А. П. Тузов (1), который указал условия, достаточные для устойчивости нулевого решения в целом. Целью настоящей работы является установление необходимых и достаточных условий устойчивости в целом.

Теорема. Для того чтобы нулевое решение системы (1) было устойчиво в целом, необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow +\infty} \left(f(x) + \int_0^x f(x) dx \right) = +\infty, \quad (4)$$

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow -\infty} \left(-f(x) + \int_0^x f(x) dx \right) = +\infty. \quad (5)$$

Доказательство достаточности опирается на функцию Ляпунова, построенную в работе (1), и на теорему, сформулированную в заметке (2).

Докажем необходимость. Предположим, для определенности, что нарушается условие (4). Тогда существует такое $M > 0$, что

$$f(x) < M \quad \text{при } x \geq 0. \quad (6)$$

Положим

$$\int_0^{+\infty} f(x) dx = I < +\infty. \quad (7)$$

Пусть $H = a^2 - ab + c$.

Рассмотрим сначала случай $H \geq 0$. Пусть точка p фазового пространства имеет координаты $x = 0$, $y = y_0$, $z = z_0$ и выполнены неравенства

$$ay_0 > z_0 > 2aM + \frac{cI}{M}. \quad (8)$$

Проведем через точку p при $t=0$ траекторию $\varphi(p, t)$ системы (1). Введем далее в рассмотрение функцию

$$u = a^2x - ay + z. \quad (9)$$

Производная от этой функции по t , взятая в силу системы (1), имеет вид

$$\dot{u} = -au - Hf(x). \quad (10)$$

Из равенства (10) следует, что на $\varphi(p, t)$ выполняется соотношение

$$u = e^{-at} \left(u_0 - H \int_0^t f e^{at} dt \right), \quad (11)$$

где $u_0 = z_0 - ay_0$.

Покажем, что на $\varphi(p, t)$ при $t \geq 0$ выполняется неравенство

$$z > 2aM. \quad (12)$$

При $t=0$ это неравенство выполнено, как следует из (8). Предположим, что оно нарушается при $t = t_1$. При этом, в силу непрерывности, можем считать, что $z(t_1) = 2aM$ и при $t \in [0, t_1)$ неравенство (12) выполнено. Покажем, что тогда на $\varphi(p, t)$ при $t \in [0, t_1]$ окажется

$$y - ax > \frac{z}{a}. \quad (13)$$

Действительно, при $t=0$ это неравенство выполнено. Допустим, что существует такое $t^* \in (0, t_1]$, что на траектории $\varphi(p, t)$ окажется

$$y(t^*) - ax(t^*) = \frac{z(t^*)}{a},$$

т.е. неравенство (13) выполнено при $t \in [0, t^*)$. Но при $t \in [0, t_1]$ $z \geq 2aM$ по предположению, следовательно,

$$y - ax \geq 2M > f(x) \quad (14)$$

на $\varphi(p, t)$ при $t \in [0, t^*]$. Значит, при таких t x вдоль $\varphi(p, t)$ возрастает, и потому при $t \in (0, t^*)$ $x > 0$ на $\varphi(p, t)$. Но, по предположению, $H \geq 0$, откуда и из (11) следует, что при $t \in [0, t^*)$ на $\varphi(p, t)$ $u < 0$. А это значит, что при $t \in [0, t^*)$ выполняется (13). Полученное противоречие доказывает, что неравенство (13) выполняется при всех $t \in [0, t_1]$.

Из неравенств (6), (12) и (13) вытекает, что при $t \in [0, t_1]$ на $\varphi(p, t)$ имеет место соотношение

$$\frac{dz}{dx} > -\frac{cf(x)}{M}. \quad (15)$$

Интегрируя это неравенство, получим

$$z(t_1) - z_0 > -\frac{cI}{M},$$

отсюда и из (8) вытекает, что $z(t_1) > 2aM$, что противоречит определению момента времени t_1 ($z(t_1) = 2aM$). Полученное противоречие и доказывает, что неравенство (12) выполняется на траектории $\varphi(p, t)$ при всех $t \geq 0$. Так как $a > 0$ и $M > 0$, то отсюда следует, что $\varphi(p, t)$ не приближается к началу координат. Таким образом, в рассматриваемом случае устойчивость в целом отсутствует.

Обратимся теперь к случаю $H < 0$. Пусть в этом случае точка p имеет координаты $x=0$, $y=y_0$, $z=z_0$ и пусть

$$z_0 = ay_0 > 2aM + (c - H) \frac{I}{M}. \quad (16)$$

Покажем, что на траектории $\varphi(p, t)$ системы (1) при $t \geq 0$ выполняется неравенство

$$y - ax > 2M. \quad (17)$$

При $t = 0$ это неравенство выполнено. Предположим, что оно нарушается при $t = t_1 > 0$, так что

$$y(t_1) - ax(t_1) = 2M \quad (18)$$

и неравенство (17) выполнено при $t \in [0, t_1]$.

Из неравенств (6) и (17) вытекает, что на траектории $\varphi(p, t)$ при $t \in [0, t_1]$ выполняется соотношение

$$\frac{dz}{dx} > -\frac{cf(x)}{M}.$$

Интегрируя это неравенство, получим

$$z(t_1) - z_0 > -\frac{cI}{M},$$

отсюда и из (16) выводим

$$z(t_1) > 2aM - \frac{HI}{M}. \quad (19)$$

Обратимся опять к равенству (10). Из этого равенства в силу (16) получаем для траектории $\varphi(p, t)$

$$u = -He^{-at} \int_0^t fe^{at} dt; \quad (20)$$

отсюда и из (17), так же как и в случае $H \geq 0$, установим, что при $t \in [0, t_1]$ на траектории $\varphi(p, t)$ оказывается $u \geq 0$. Разделим равенство (10) на первое из уравнений системы (1), тогда получим

$$\frac{du}{dx} = \frac{-au - Hf(x)}{y - ax - f(x)};$$

отсюда и из $u \geq 0$ получаем неравенство

$$\frac{du}{dx} \leq -\frac{Hf(x)}{y - ax - f(x)},$$

справедливое на $\varphi(p, t)$ при $t \in [0, t_1]$. Последнее неравенство в силу (6) и (17) дает

$$\frac{du}{dx} \leq -\frac{Hf(x)}{M}.$$

Интегрируя это неравенство вдоль траектории $\varphi(p, t)$ от $t = 0$ до $t = t_1$, получаем

$$u(t_1) - u(0) < -\frac{HI}{M}.$$

Но из (16) следует, что $u(0) = 0$. Поэтому из последнего неравенства и из (9) получаем

$$a[ax(t_1) - y(t_1)] + z(t_1) < -\frac{HI}{M}.$$

Отсюда и из (9) выводим

$$y(t_1) - ax(t_1) > 2M,$$

что противоречит определению момента времени t_1 (равенство (18)). Полученное противоречие доказывает, что на траектории $\varphi(p, t)$ при $t \geq 0$ выполняется неравенство (17). Отсюда следует, что траектория $\varphi(p, t)$ не стремится к началу координат при $t \rightarrow +\infty$. Следовательно, и в этом случае устойчивости в целом нет. Необходимость доказана.

Поступило
19 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Тузов, Вестн. ЛГУ, № 2 (1955). ² В. А. Пласс, ДАН, 101, № 1 (1955).

В. В. ПОКОРНЫЙ

О СХОДИМОСТИ ФОРМАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ НЕЛИНЕЙНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 I 1958)

Один из основных методов решений интегральных уравнений с аналитическими нелинейностями был предложен А. И. Некрасовым ⁽¹⁾. Этот метод состоит в отыскании решений в виде рядов по целым или дробным степеням малого параметра. Для построения этих рядов применяется метод неопределенных коэффициентов, а затем для доказательства их сходимости конструируются мажорантные числовые ряды. Основная трудность, естественно, заключается в построении этих мажорант. После работ А. И. Некрасова такие мажоранты для разнообразных случаев строились в работах Н. Н. Назарова (например ⁽²⁾), а затем в работах других авторов. В частности, весьма общий случай рассмотрен П. П. Рыбиным ⁽³⁾.

М. А. Красносельский высказал гипотезу о том, что для интегральных уравнений обычного вида (рассматриваемых в теории Ляпунова — Шмидта) формальные решения в виде рядов всегда являются истинными решениями при достаточно малых значениях параметров. Эта гипотеза оказалась верной.

Настоящая статья содержит соответствующие теоремы для нелинейного интегрального уравнения П. С. Урысона общего вида

$$\varphi(x) = \int_0^1 K[x, y, \varphi(y); \alpha] dy. \quad (1)$$

Для доказательства сходимости формальных решений пришлось обобщить теорию формальных степенных рядов с числовыми коэффициентами, развитую С. Бохнером и У. Мартином ⁽⁴⁾, на случай формальных степенных рядов с функциональными коэффициентами. Доказательство основной теоремы основано на использовании идей Ляпунова — Шмидта ^(5, 6). Из основного результата статьи вытекает, что для построения всех малых решений уравнения (1) нужно искать методом неопределенных коэффициентов формальные ряды, удовлетворяющие уравнению, — они будут истинными решениями. Других малых решений уравнение (1) иметь не может ⁽⁷⁾.

1. Рассматривается совокупность Φ_m выражений вида

$$\varphi(M; \alpha) = \varphi(M; \alpha_1, \dots, \alpha_m) = \sum_{k_1 + \dots + k_m \geq 1} \varphi_{k_1 \dots k_m}(M) \alpha_1^{k_1} \dots \alpha_m^{k_m}, \quad (2)$$

где $M = M(x_1, \dots, x_n)$ — точка n -мерного куба D ; $\varphi_{k_1 \dots k_m}(M)$ — функции, определенные в D , и $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ — комплексные переменные. Выражение (2) называется формальным степенным рядом с функциональными коэффициентами, а $\varphi(M; \alpha)$ — формальной суммой этого ряда. Обозначим через Φ_m^0 подмножество Φ_m , содержащее формальные степенные ряды с числовыми коэффициентами. По определению, ряд (2) исчезает, если все $\varphi_{k_1 \dots k_m}(M) \equiv 0$ в D .

На такие ряды обычным образом распространяются понятия равенств двух рядов $\varphi(M; \alpha)$ и $\psi(M; \alpha)$, алгебраической суммы $a(M)\varphi(M; \alpha) + b(M)\psi(M; \alpha)$ с функциональными коэффициентами $a(M)$ и $b(M)$, произведения $\varphi(M; \alpha) \cdot \psi(M; \alpha)$, степени $[\varphi(M; \alpha)]^k$ и двойного формального ряда с формальной суммой $\varphi[M; \psi(M; \alpha)]$.

В дальнейшем предполагается, что все функции $\varphi_{k_1 \dots k_m}(M)$ вещественны и непрерывны в D .

Интегрирование формальных рядов определяется как почленное интегрирование их коэффициентов. В результате интегрирования по некоторым из переменных (x_1, \dots, x_m) получается формальный степенный ряд функциональными коэффициентами, зависящими от остальных переменных. И, в частности, в случае интегрирования по всей области D — формальный степенной ряд с числовыми коэффициентами.

Основные положения топологии формальных степенных рядов с числовыми коэффициентами, рассмотренные С. Бохнером и У. Мартином, также могут быть распространены на пространства рядов с функциональными коэффициентами. Представляется естественным применение топологических методов ⁽⁹⁾ для изучения в целом поведения решений интегральных уравнений с аналитическими нелинейностями.

2. Пусть $K(x, y, z, \alpha)$ — формальный степенной ряд

$$K(x, y, z, \alpha) = \sum_{k_0 + k_1 + \dots + k_m \geq 1} K_{k_0 k_1 \dots k_m}(x, y) z^{k_0} \alpha_1^{k_1} \dots \alpha_m^{k_m},$$

где $z \in \Phi_m$.

Введем обозначения: $K_{100 \dots 0}(x, y) = K(x, y)$, $K_{010 \dots 0}(x, y) = K_1(x, y)$, \dots , $K_{000 \dots 01}(x, y) = K_m(x, y)$, $\sum_{k_0 + k_1 + \dots + k_m \geq 2} K_{k_0 k_1 \dots k_m}(x, y) z^{k_0} \alpha_1^{k_1} \dots \alpha_m^{k_m} =$
 $= \Gamma(x, y, z, \alpha)$ и рассмотрим нелинейное интегральное уравнение

$$\begin{aligned} \varphi(x; \alpha) = & \int_0^1 K(x, y) \varphi(y; \alpha) dy + \sum_{i=1}^m \alpha_i \int_0^1 K_i(x, y) dy + \\ & + \int_0^1 \Gamma[x, y; \varphi(y, \alpha), \alpha] dy. \end{aligned} \quad (3)$$

Под формальным решением этого уравнения будем понимать такой формальный степенной ряд $\varphi(x; \alpha)$ с функциональными коэффициентами, подстановка которого в (3) приводит к совпадению формальных степенных рядов, стоящих в правой и левой частях (3), т. е. к тождеству коэффициентов при одинаковых членах $\alpha_1^{k_1} \dots \alpha_m^{k_m}$.

Теорема 1. Если 1 не есть собственное значение ядра $K(x, y)$, то уравнение (3) имеет единственное в классе формальных степенных рядов решение.

В случае, если 1 является собственным значением ядра $K(x, y)$ ранга r , введем в рассмотрение вспомогательное уравнение

$$\begin{aligned} \psi(x; \alpha, \beta) = & \int_0^1 L(x, y) \psi(y; \alpha, \beta) dy + \sum_{i=1}^m \alpha_i \int_0^1 K_i(x, y) dy + \\ & + \int_0^1 \Gamma[x, y; \psi(y; \alpha, \beta) + \sum_{j=1}^r \beta_j \omega_j(y), \alpha] dy, \end{aligned} \quad (4)$$

в котором $\{\omega_j(x)\}$ и $\{\omega_j^*(x)\}$, соответственно, — система r линейно независимых собственных функций ядра $K(x, y)$ и транспонированного ядра

$K(y, x)$, соответствующих собственному значению 1; β_1, \dots, β_r — комплексные числовые параметры и, наконец,

$$L(x, y) = K(x, y) - \sum_{j=1}^r \omega_j(y) \omega_j^*(x).$$

Ядро $L(x, y)$ не имеет 1 собственным значением и, в силу теоремы 1, уравнение (4) имеет единственное формальное решение вида

$$\psi(x; \alpha, \beta) = \sum_{(k, l)} \psi_{(k, l)}(x) \alpha_1^{k_1} \dots \alpha_m^{k_m} \beta_1^{l_1} \dots \beta_r^{l_r}, \quad (5)$$

где через (k, l) обозначена совокупность $m + r$ целых неотрицательных чисел $(k_1, \dots, k_m, l_1, \dots, l_r)$, для которых $\sum_{i=1}^m k_i + \sum_{j=1}^r l_j \geq 1$. Подчиняя решение (5) условиям

$$\int_0^1 \psi(x; \alpha, \beta) \omega_j(x) dx = 0 \quad (j = 1, \dots, r),$$

мы приходим к системе формальных уравнений связи вида

$$\sum_{(k, l)} a_{(k, l)}^{(j)} \alpha_1^{k_1} \dots \alpha_m^{k_m} \beta_1^{l_1} \dots \beta_r^{l_r} = 0 \quad (j = 1, \dots, r), \quad (6)$$

в которых

$$a_{(k, l)}^{(j)} = \int_0^1 \psi_{(k, l)}(x) \omega_j(x) dx.$$

Систему (6) назовем формальной системой уравнений разветвления для интегрального уравнения (3).

Теорема 2. Если 1 — собственное значение ядра $K(x, y)$ ранга r , то число формальных решений уравнения (3) равно числу формальных решений системы (6), рассматриваемой как система, определяющая формальные неявные функции β_1, \dots, β_r переменных $\alpha_1, \dots, \alpha_m$.

Заметим, что коэффициенты $a_{(k, l)}^{(j)}$ системы (6) могут быть эффективно вычислены по уравнению (3).

3. Ограничиваясь частным случаем $m = 1, r = 1$, обратимся теперь к основному факту. Пусть $\varphi(x; \alpha)$ — формальное решение уравнения (3). Представим $\varphi(x; \alpha)$ в виде $\psi(x; \alpha) + a(\alpha) \omega(x)$, где $\psi(x, \alpha)$ — формальная сумма ряда, ортогональная (по коэффициентам) функции $\omega(x)$, а $a(\alpha) \in \Phi_1^0$. Удастся показать, что $a(\alpha)$ удовлетворяет уравнению вида $P(\alpha, \beta) = 0$ (где $P(\alpha, \beta)$ — нормированный неприводимый псевдополином), которое имеет единственное решение $\beta = a(\alpha)$, представимое при малых значениях параметра α сходящимся степенным рядом по α . Далее оказывается, что формальная сумма $\psi(x; \alpha)$ удовлетворяет нелинейному интегральному уравнению вида (4), для которого 1 не является собственным значением ядра $L(x, y)$, имеющему, в силу теоремы 1, единственное решение. Это решение при малых значениях параметров α и $a(\alpha)$ является вместе с тем и истинным решением этого уравнения. Таким образом, в упрощающих предположениях имеет место:

Теорема 3. Если для всех $K_{k_0 k_1}(x, y)$ выполнено условие

$$\|K_{k_0 k_1}(x, y)\| \leq A < \infty \quad (A = \text{const})$$

и 1 — простое собственное значение ядра $K(x, y)$, то каждое формальное решение $\varphi(x; \alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k(x) \alpha^k$ является истинным решением этого уравнения при достаточно малых α .

При проведении метода неопределенных коэффициентов для отыскания формальных решений уравнения (3) появляются также ряды, расположенные по дробным степеням малого параметра α , вида

$$\varphi(x; \alpha) = \sum_{h=1}^{\infty} \varphi_h(x) \alpha^{h/s} \quad (s — \text{целое число, } s \geq 1). \quad (7)$$

Этот случай исчерпывается указанными рассмотрениями, так как достаточно в ряде (7) и в уравнении (3) положить $\alpha = \alpha'^s$.

Заметим, наконец, что применение теоремы Н. П. Еругина ⁽⁸⁾ позволяет распространить теорему 3 на случай, когда $r > 1$.

Воронежский государственный
университет

Поступило
1 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Некрасов, Точная теория волн устоявшегося вида на поверхности тяжелой жидкости, 1951. ² Н. Н. Назаров, Тр. Среднеазиатск. ун-в., Ташкент, в. 33 (1941). ³ П. П. Рыбин, ДАН, **115**, № 3 (1957). ⁴ С. Бохнер, У. Т. Мартин, Функции многих комплексных переменных, 1951. ⁵ А. М. Ляпунов, Зап. Акад. наук, СПб., 1 (1906). ⁶ E. Schmidt, Math. Ann., **65**, 370 (1908). ⁷ В. В. Покорный, Тр. семинара по функциональному анализу, Воронеж, в. 2 (1956). ⁸ Н. П. Еругин, Неявные функции, Л., 1956. ⁹ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956.

О. В. САРМАНОВ

МАКСИМАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ
(СИММЕТРИЧНЫЙ СЛУЧАЙ)

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 23 I 1958)

1. Пусть $F(x, y) = F(y, x) \geq 0$ — симметричная плотность распределения, определяющая корреляцию между случайными величинами x и y в квадратной области $[a \leq x; y \leq b]$, которая может быть и бесконечной

Через $p(x) = \int_a^b F(x, y) dy$ обозначим априорную плотность x и предположим, что квадрат ядра $K(x, y) = \frac{F(x, y)}{\sqrt{p(x)p(y)}}$ интегрируем по обоим переменным.

Как было показано в (1), спектр ядра $K(x, y)$ имеет вид

$$\lambda_0 = 1, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \quad (1)$$

$$\varphi_0(x) = 1 \cdot \sqrt{p(x)}, \varphi_1(x) \sqrt{p(x)}, \varphi_2(x) \sqrt{p(x)}, \dots$$

причем $|\lambda_1| > 1$, так как $1/\lambda_1$ есть коэффициент корреляции между собственными функциями $\varphi_1(x)$ и $\varphi_1(y)$.

2. Определение. $R^* = 1/\lambda_1$ назовем максимальным (по абсолютной величине) коэффициентом корреляции, соответствующим плотности $F(x, y)$. Название оправдывается экстремальным свойством собственных чисел симметрического ядра.

Если искать максимум модуля выражения

$$I = \int_a^b \int_a^b \varphi(x) \varphi(y) F(x, y) dx dy \quad (2)$$

при условиях

$$\int_a^b \varphi(x) p(x) dx = 0, \quad \int_a^b \varphi^2(x) p(x) dx = 1, \quad (3)$$

то этот максимум достигается при $\varphi(x) = \varphi_1(x)$ и равен $1/|\lambda_1|$.

3. Первая собственная функция $\varphi_1(x)$ вместе с коэффициентом $R^* = 1/\lambda_1$ вычисляется методом последовательных приближений, сходимость которого доказана, например, в работе (1).

В качестве «нулевого приближения» $r_0(x)$ можно взять любую функцию, имеющую дисперсию. Если первый момент $c_0 = \int_a^b r_0(x) p(x) dx \neq 0$, то $r_0(x)$ удобнее заменить на $r_0(x) - c_0$, поэтому, не ограничивая общности, будем считать $c_0 = 0$.

Положим

$$r_k(x) = \int_a^b r_{k-1}(y) \frac{F(x, y)}{p(x)} dy \quad (k = 1, 2, \dots); \quad (4)$$

тогда, как показано в (1),

$$c_1 \varphi_1(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} r_k(x) \lambda_1^k, \quad (3)$$

$c_1^r = \int_a^b \varphi_1(x) r_0(x) p(x) dx$ определяется нормировкой.

Если k достаточно велико, то

$$R^* = \frac{1}{\lambda_1} \approx \frac{r_k(x)}{r_{k-1}(x)}. \quad (4)$$

4. Как известно, обычный коэффициент корреляции хорошо характеризует зависимости между x и y лишь в случае прямолинейной корреляции и обращение его в нуль (равно как и обращение в нуль так называемого корреляционного отношения, см. (2), стр. 385) не означает независимости случайных величин. Тем более важна следующая теорема.

Теорема 1. Для независимости случайных величин x и y необходимо и достаточно обращение в нуль максимального коэффициента корреляции.

Доказательство. Необходимость очевидна, так как если x и y независимы, то $\varphi_1(x)$ и $\varphi_1(y)$ тоже независимы и коэффициент корреляции между ними равен нулю, т. е. $R^* = 0$.

Пусть теперь $R^* = 1/\lambda_1 = 0$; тогда, согласно (1), ядро $K(x, y)$ не имеет собственных функций кроме $1 \cdot \sqrt{p(x)}$.

Так как ряд Фурье

$$\sqrt{p(x)p(y)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_i(x) \varphi_i(y) \sqrt{p(x)p(y)}}{\lambda_i}$$

сходится к $K(x, y)$ в среднем, то в случае $1/\lambda_1 = 0$

$$\int_a^b \int_a^b \left[\frac{F(x, y)}{\sqrt{p(x)p(y)}} - \sqrt{p(x)p(y)} \right]^2 dx dy = 0,$$

т. е.

$$F(x, y) = p(x)p(y) \quad (5)$$

почти при всех x и y , что и требовалось доказать.

Теорема 2. Если корреляция прямолинейна, то обычный коэффициент корреляции R между x и y совпадает с максимальным коэффициентом корреляции R^* .

Доказательство. В этом случае ядро $K(x, y)$ в качестве первой собственной функции имеет линейную (и, следовательно, монотонную) функцию $(x - c)/\sigma$, где c — среднее, σ^2 — дисперсия x .

Если в спектре стохастического ядра имеется монотонная функция, то она принадлежит всегда первому собственному числу (1, 3), поэтому коэффициент корреляции между x и y , равный коэффициенту корреляции между функциями $(x - c)/\sigma$ и $(y - c)/\sigma$, совпадает с максимальным коэффициентом корреляции, что и требовалось доказать.

Последняя теорема показывает, почему обычный коэффициент корреляции хорошо характеризует лишь прямолинейную корреляцию, — потому что только в этом случае он является максимальным коэффициентом корреляции.

5. Для дискретных случайных величин максимальный коэффициент корреляции определяется аналогично.

Пусть корреляционная зависимость между дискретными случайными величинами x и y определяется квадратной симметрической матрицей

$$\{p_{ij}\}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad (6)$$

$$0 \leq p_{ij} = p_{ji} = P\{x = x_i, y = x_j\}; \quad \sum_{i,j} p_{ij} = 1; \quad (9)$$

$$p_i = \sum_{j=1}^n p_{ij} = P\{x = x_i\} = P\{y = x_i\}; \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Тогда $R^* = 1/\lambda_1$, где λ_1^{-1} — первое собственное число матрицы $\left\{ \frac{p_{ij}}{\sqrt{p_i p_j}} \right\}$, называется максимальным коэффициентом корреляции между случайными величинами корреляционной таблицы (8).

Процесс последовательных приближений для нахождения R^* ничем принципиально не отличается от описанного в п. 3.

Пусть $r_0(x)$ — произвольный вектор с координатами $\{x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$, которые подбираются так, чтобы

$$\sum_{i=1}^n x_i^{(0)} p_i = 0.$$

k -я итерация есть вектор, координаты которого определяются формулами

$$x_i^{(k)} = \sum_{j=1}^n \frac{p_{ij}}{p_i} x_j^{(k-1)}, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad k = 1, 2, \dots \quad (10)$$

Если k достаточно велико, то

$$R^* = \frac{1}{\lambda_1} \approx \frac{x_i^{(k)}}{x_i^{(k-1)}}. \quad (11)$$

Замечание. Если между дискретными x и y имеется прямолинейная корреляция, то за начальный вектор $r_0(x)$ следует взять вектор $r(x)$, координаты которого — значения x , тогда первая же итерация приведет к цели, т. е. отношение

$$\frac{x_i^{(1)} - \bar{x}}{x_i - \bar{x}} \approx \frac{1}{\lambda_1} = R^* = R$$

будет практически постоянно при $i = 1, 2, \dots, n$.

6. Можно привести непосредственное доказательство теоремы 1 в дискретном случае. Необходимость по-прежнему очевидна, поэтому остановимся на доказательстве достаточности.

Пусть $R^* = 0$; это значит, что квадратичная форма

$$H = \sum_{i,j} \frac{p_{ij}}{\sqrt{p_i p_j}} \xi_i \xi_j \equiv 0 \quad (12)$$

для любого набора n чисел ξ_i , удовлетворяющих условиям

$$\sum_{i=1}^n \xi_i^2 = 1, \quad (A)$$

$$\sum_{i=1}^n \xi_i \sqrt{p_i} = 0. \quad (B)$$

Пусть x_1, x_2, \dots, x_n — любые n действительных чисел, среди которых есть хотя бы два различных. Образует с их помощью n чисел

$$\xi_i = \frac{x_i - c}{\sigma} \sqrt{p_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (13)$$

где

$$c = \sum_{i=1}^n x_i p_i; \quad \sigma^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 p_i - c^2.$$

Числа (13) удовлетворяют условиям (А) и (В), следовательно, для них верно тождество (12), равносильное тождеству

$$H_1 = \sum_{i,j} (p_{ij} - p_i p_j) x_i x_j \equiv 0, \quad (14)$$

откуда, ввиду произвольности x_i , вытекают условия

$$p_{ij} = p_i p_j \quad (15)$$

при всех i и j , что и означает независимость x и y .

7. Если $n = 2$, то условия (А) и (В) определяют ξ_1 и ξ_2 , и форма H принимает постоянное значение

$$H = \frac{p_{11} - p^2}{p - p^2}, \quad (16)$$

где p есть вероятность одного из исходов, например «успеха», а p_{11} — вероятность совмещения двух успехов. В этом случае R^* совпадает со значением (16) и равен так называемому коэффициенту корреляции между двумя событиями (см. (2), стр. 33).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
23 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. В. Сарманов, ДАН, 53, № 9 (1946). ² С. Н. Бернштейн, Теория вероятностей, 2-е изд., 1946. ³ М. К. Номоконов, ДАН, 72, № 6 (1950).

В. А. ТОПОНОВ

РИМАНОВЫ ПРОСТРАНСТВА КРИВИЗНЫ, ОГРАНИЧЕННОЙ СНИЗУ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЧИСЛОМ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 11 XII 1957)

В нашей предыдущей заметке ⁽¹⁾ для m -мерных дважды непрерывно дифференцируемых пространств R_k^m с полной метрикой, кривизна которой ограничена снизу числом k , сформулирована следующая теорема:

Теорема 1. В R_k^m углы произвольного треугольника ABC , составленного из кратчайших, не меньше соответствующих углов треугольника $(ABC)_k'$ плоскости R_k постоянной кривизны k с теми же длинами сторон.

Для случая $k = 0$ доказательство теоремы 1 приведено в ⁽¹⁾. Для случая, когда $k < 0$ или $k > 0$, но $AB + AC + BC < 2\pi/\sqrt{k}$, доказательство теоремы 1 получается несложным видоизменением доказательства для $k = 0$.

В настоящей статье рассматривается случай $k > 0$. В этом случае для треугольника ABC остается рассмотреть две возможности:

I. $AB + AC + BC = 2\pi/\sqrt{k}$.

II. $AB + AC + BC > 2\pi/\sqrt{k}$.

Доказывается, что в R_k^m ($k > 0$) случай II невозможен; для случая же I доказывается теорема 1, которая тем самым устанавливается в полном объеме. Одновременно получается ряд других геометрических результатов.

Так как теорема 1 для случая $AB + AC + BC < 2\pi/\sqrt{k}$ справедлива, то предельным переходом получается:

Теорема 2. Если в пространстве R_k^m существует треугольник, сумма длин сторон которого равна $2\pi/\sqrt{k}$ и ни одна из сторон не равна сумме двух других, то все углы этого треугольника равны π , так что треугольник есть замкнутая кратчайшая.

Теорема 3. В пространстве R_k^m сумма длин сторон треугольника не превосходит $2\pi/\sqrt{k}$.

Доказательство. Предположим, что теорема неверна. Тогда существует треугольник ABC , у которого $AB + AC + BC > 2\pi/\sqrt{k}$. Пусть $X(t)$ и $Y(t)$ — переменные точки AB и AC ($0 \leq t \leq 1$); существует такое множество M значений t , при которых $AX(t) + AY(t) + X(t)Y(t) = 2\pi/\sqrt{k}$.

Возможны два случая:

I. Найдется хотя бы одно $t = t_0 \in M$, при котором $X(t_0)Y(t_0) < \pi/\sqrt{k}$.

II. При любом $t \in M$ $X(t)Y(t) = \pi/\sqrt{k}$.

Первый случай невозможен в силу теоремы 2, условия неналегания кратчайших и наших предположений.

Во втором случае M содержит только одно значение $t = t_1$. Отсюда

при $t > t_1$ $AX(t) + AY(t) + X(t)Y(t) > 2\pi/\sqrt{k}$. Пользуясь теоремой 1 для случая, когда сумма длин сторон треугольников строго меньше $2\pi/\sqrt{k}$, и условием неналегания кратчайших, предельным переходом можно доказать, что при $t > t_1$ линии $AX(t)Y(t)A$ суть замкнутые геодезические. Так как замкнутые геодезические $AX(t)Y(t)A$ при $t > t_1$ имеют общую часть $X(t_1)AY(t_1)$, то все они совпадают. В частности, $AX(1)Y(1)A$ совпадает с $AX(t)Y(t)A$ при любом $t > t_1$. Но при значениях $t > t_1$, достаточно близких к t_1 , длина $AX(t)Y(t)A$ сколь угодно мало отличается от $2\pi/\sqrt{k}$. Значит, длина линии $ABCA$ равна $2\pi/\sqrt{k}$. Полученное противоречие доказывает теорему.

Из теоремы 3 легко следует:

Теорема 4. В пространстве R_k^m не существует кратчайшей длины больше, чем π/\sqrt{k} .

Теорема 4, в отличие от других теорем этой заметки, может быть доказана также классическими методами (с помощью уравнений Якоби).

Если в пространстве R_k^m ($k > 0$) задан треугольник ABC , у которого $AB + AC + BC = 2\pi/\sqrt{k}$ и одна из сторон равна π/\sqrt{k} , то соответствующий ABC треугольник $(ABC)_k'$ плоскости постоянной кривизны k определяется неоднозначно. Условимся в этом случае под треугольником $(ABC)_k'$ понимать вырожденный треугольник, т. е. треугольник, у которого два угла равны нулю. Имея в виду это соглашение, можно легко вывести из теоремы 2 теорему 1 в полном объеме.

Теорема 5. Если в пространстве R_k^m существует кратчайшая длины π/\sqrt{k} , то R_k^m есть m -мерная сфера радиуса $1/\sqrt{k}$.

Доказательство. Пусть длина кратчайшей AB есть π/\sqrt{k} . Из теорем 3 и 2 легко следует, что любая геодезическая p , проходящая через точку A , содержит B и есть замкнутая геодезическая длины $2\pi/\sqrt{k}$.

Пусть $X(t)$ — переменная точка p , где t — длина дуги, и пусть $X(0) = A$; тогда $X(\pi/\sqrt{k}) = B$ и $X(t) = X(t + 2\pi/\sqrt{k})$ ($0 \leq t < \infty$).

Пользуясь теоремой сравнения Штурма, можно доказать, что кривизна пространства R_k^m в любой точке геодезической p и в любом двумерном направлении, касательном к p , равна k и что ближайшая точка на p , сопряженная относительно $X(t)$, есть $X(t + \pi/\sqrt{k})$.

Более того, мы сейчас докажем, что дуга $l = X(t)X(t + \pi/\sqrt{k})$ геодезической p есть кратчайшая при любом t . В самом деле, предположим, что l не есть кратчайшая. Тогда найдется такое наибольшее значение $t = t_0$, $t < t_0 < t + \pi/\sqrt{k}$, что дуга $l' = X(t)X(t_0)$ геодезической p есть кратчайшая. Окружим дугу $X(t - \varepsilon)X(t + \pi/\sqrt{k} - \varepsilon)$ центральным полем экстремалей \mathfrak{A} с центром в точке $X(t - \varepsilon)$, где ε — достаточно малое число. Тогда кратчайшие $X(t)X(t + s)$, где $s = t_0 - t + \sigma$ и σ достаточно мало, не принадлежат полю экстремалей \mathfrak{A} . Поэтому предельная кратчайшая $X(t)X(t_0)$ для кратчайших $X(t)X(t + s)$ также не принадлежит полю \mathfrak{A} и, следовательно, не совпадает с дугой l' .

С другой стороны, применяя теорему 2 к треугольнику $X(t)X(t_0)B$ (или к треугольнику $X(t)X(t_0)A$), мы убеждаемся, что угол между $X(t)X(t_0)$ и $X(t)B$ равен π ; следовательно, в силу условия неналегания кратчайших, $X(t)X(t_0)$ совпадает с l' . Итак, l — кратчайшая. Применяя предыдущие соображения к кратчайшей l (заменяя точки A и B , соответственно, точками $X(t)$ и $X(t + \pi/\sqrt{k})$), мы докажем, что кривизна пространства R_k^m в любой точке и в любом двумерном направлении равна k . Теорема 5 доказана, так как легко видеть, что R_k^m гомеоморфно сфере.

Теорема 5 допускает следующее обобщение.

Теорема 6. Если в пространстве R_k^m существует треугольник ABC , сумма длин сторон которого равна $2\pi/\sqrt{k}$, то R_k^m есть m -мерная сфера радиуса $1/\sqrt{k}$.

Доказательство. В силу теоремы 5, достаточно доказать, что в R_k^m существует кратчайшая длина π/\sqrt{k} . Поэтому мы можем считать, что ни одна из сторон треугольника ABC не равна сумме двух других. Возьмем на кратчайшей BC точку D так, чтобы $ABD = ACD = \pi/\sqrt{k}$. Соединим точку A с точкой D кратчайшей AD . Докажем, что $AD = \pi/\sqrt{k}$. В самом деле, если это не так, то сумма длин сторон треугольников ABD и ADC меньше $2\pi/\sqrt{k}$. Отсюда следует, что

$$\text{угол } A'B'D' < \pi; \quad \text{угол } A'C'D' < \pi, \quad (1)$$

где $A'B'D'$ есть угол треугольника $(ABD)_k$, а угол $A'C'D'$ есть угол треугольника $(ACD)_k$.

Построим четырехугольник $A'B'C'D'$, прикладывая друг к другу по равным сторонам треугольника $(ABD)_k$ и $(ACD)_k$. В полученном четырехугольнике угол D' в силу теоремы 1, не больше π ; с другой стороны, D' не может быть равен π , так как тогда, в силу теоремы 2, все остальные углы четырехугольника должны быть также равны π , вопреки (1). Таким образом, у четырехугольника $A'B'C'D'$ три угла B' , C' и D' меньше π ; но из простых геометрических соображений легко следует, что на плоскости R_k не существует выпуклых четырехугольников, сумма длин сторон которых равна $2\pi/\sqrt{k}$ и у которых три угла меньше π . Полученное противоречие доказывает теорему.

Институт радиофизики и электроники
Западно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Топоногов, ДАН, 115, 672 (1957).

Ю. Л. ШМУЛЬЯН

ОПЕРАТОРНЫЙ ИНТЕГРАЛ ХЕЛЛИНГЕРА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 29 I 1958)

1. Пусть H — унитарное пространство, $H_1 \oplus H_2$ — некоторое его ортогональное разложение, которое будем считать фиксированным. Линейному оператору A , отображающему H в H , отвечает матрица

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где A_{ij} — оператор, отображающий H_j в H_i , определяемый билинейным функционалом

$$(A_{ij}f, g) = (Af, g) \quad (f \in H_j, g \in H_i; i, j = 1, 2). \quad (2)$$

Оператор A будет эрмитовым тогда и только тогда, когда $A_{ij} = A_{ji}^*$. Оператор A является неотрицательным тогда и только тогда, когда неотрицателен оператор A_{22} и выполнены условия

$$|(A_{12}f, g)|^2 \leq (A_{11}g, g)(A_{22}f, f) \quad (g \in H_1, f \in H_2). \quad (3)$$

Из условия (3) вытекает, что

$$(A_{12}f, A_{12}f) \leq C(A_{22}f, f) \quad (f \in H_2), \quad (4)$$

где $C = \|A_{11}\|$.

Определение. Совокупность операторов A_{12}, A_{21}, A_{22} , где A_{22} — неотрицательный оператор в H_2 ; A_{12} действует из H_2 в H_1 ; $A_{21} = A_{12}^*$ будем называть системой положительного типа (с. п. т.), если при некоторой константе C выполняется условие (4). Систему положительного типа будем записывать в виде

$$\mathfrak{A} = \begin{pmatrix} & A_{12} \\ A_{21} & \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Если A_{12}, A_{21}, A_{22} являются элементами матрицы (1) оператора A , то систему (5) будем обозначать через \mathfrak{A}_A . Отнесем с. п. т. (5) оператор $\omega_{\mathfrak{A}}$ определенный на $R(A_{22}^{1/2})$ равенствами

$$z = A_{22}^{1/2}f, \quad \omega_{\mathfrak{A}}z = A_{12}f \quad (f \in H_2). \quad (6)$$

Этот оператор является ограниченным и может быть продолжен по непрерывности на подпространство $\overline{R(A_{22}^{1/2})}$. Оператор $\omega_{\mathfrak{A}}\omega_{\mathfrak{A}}^*$, который мы будем обозначать через $\hat{\mathfrak{A}}$, является эрмитовым оператором в H_1 . (Если A_{22} имеет ограниченный обратный, то $\hat{\mathfrak{A}} = A_{12}A_{22}^{-1}A_{21}$.)

Теорема 1. Для того чтобы оператор A был неотрицательным необходимо и достаточно, чтобы \mathfrak{A}_A была с. п. т. и чтобы выполнялось условие

$$A_{11} \geq \hat{\mathfrak{A}}_A. \quad (7)$$

Следствие. Система \mathfrak{A}_A будет с. п. т. тогда и только тогда, когда непуст класс операторов C , удовлетворяющих условиям

$$C(H_2) = 0, \quad C \leq A. \quad (8)$$

В этом классе есть максимальный оператор, который мы будем обозначать через \tilde{A} . Очевидно, что

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} A_{11} - \hat{\mathfrak{A}}_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Для неотрицательных операторов существование \tilde{A} установлено в (1).

2. Пусть (X, S) — некоторое измеримое пространство*; H' и H'' — два унитарных пространства. Функцию $F(M)$, ставящую в соответствие каждому $M \in S$ некоторый линейный оператор, отображающий H' в H'' , будем называть вполне аддитивной, если для всякой конечной или счетной системы попарно непересекающихся множеств $M_h \in S$ выполнено условие

$$F\left(\bigcup_h M_h\right) = \sum_h F(M_h). \quad (10)$$

Если число слагаемых бесконечно, то ряд в правой части (10) сходится в слабом смысле, и сумма его не зависит от порядка слагаемых. Если значения функции $F(M)$ — неотрицательные операторы, то она называется операторной мерой. Пусть $F_{12}(M)$, $F_{21}(M)$, $F_{22}(M)$ — вполне аддитивные операторные функции, определенные на S , причем при каждом $M \in S$ $F_{22}(M)$ есть неотрицательный оператор в H_2 ; $F_{12}(M)$ отображает H_2 в H_1 ; $F_{21}(M) = [F_{12}(M)]^*$ отображает H_1 в H_2 . Систему этих операторов будем записывать в виде

$$\mathfrak{F}(M) = \begin{pmatrix} & F_{12}(M) \\ F_{21}(M) & F_{22}(M) \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Допустим, что при любом $M \in S$ $\mathfrak{F}(M)$ есть с. п. т. Для произвольного разбиения

$$M = M_1 \cup M_2 \cup \dots \cup M_n \quad (12)$$

некоторого фиксированного множества $M \in S$ на конечное число попарно непересекающихся слагаемых $M_k \in S$ образом оператор

$$\sum_{k=1}^n \hat{\mathfrak{F}}(M_k). \quad (13)$$

Если множество всех таких операторов (отвечающих всевозможным разбиениям M) ограничено сверху, то будем говорить, что функция (11) интегрируема на множестве M . Равенством

$$\alpha(g) = \sup \sum_{k=1}^n (\hat{\mathfrak{F}}(M_k)g, g) \quad (g \in H_1), \quad (14)$$

где \sup берется по всем разбиениям (12), определяется некоторый квадратичный функционал $\alpha(g)$. Соответствующий оператор $\hat{\mathfrak{F}}(M)$ назовем интегралом Хеллингера функции (11) и будем записывать в виде

$$\hat{\mathfrak{F}}(M) = \int_M dF_{12} (dF_{22})^{-1} dF_{21}. \quad (15)$$

Теорема 2. $\hat{\mathfrak{F}}(M)$ является вполне аддитивной функцией и, следовательно, является операторной мерой.

* В настоящем пункте будем пользоваться терминологией и обозначениями монографии (2).

Теорема 3. Вполне аддитивная функция

$$F(M) = \begin{pmatrix} F_{11}(M) & F_{12}(M) \\ F_{21}(M) & F_{22}(M) \end{pmatrix}, \quad (16)$$

значения которой — эрмитовы операторы, будет мерой тогда и только тогда, когда соответствующая система (11) интегрируема на любом $M \in S$ и выполнено неравенство

$$F_{11}(M) \geq \int_M dF_{12} (dF_{22})^{-1} dF_{21} \quad (M \in S). \quad (17)$$

Упорядочим множество операторных мер, положив $F' < F''$, если для любого $M \in S$ выполняется условие $F'(M) \leq F''(M)$. Тогда можно высказать следующее предложение.

Следствие. В классе всех мер F' , удовлетворяющих условиям

$$F'(M)f = 0 \quad (f \in H_2, M \in S); \quad F' \leq F,$$

существует максимальная $\tilde{F}(M)$, причем

$$\tilde{F}(M) = \begin{pmatrix} F_{11}(M) - \hat{\mathfrak{F}}(M) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

3. Пусть

$$\mathfrak{A}(\zeta) = \begin{pmatrix} A_{11}(\zeta) & A_{12}(\zeta) \\ A_{21}(\zeta) & A_{22}(\zeta) \end{pmatrix} \quad (18)$$

есть с. п. т., элементы которой являются гармоническими в области G функциями параметра $\zeta = x + yi$. Тогда $\mathfrak{A}(\zeta)$ является субгармонической* в области G функцией. Ее наилучшую гармоническую мажоранту (если она существует) обозначим через $\hat{\mathfrak{A}}(\zeta)$. Если

$$A(\zeta) = \begin{pmatrix} A_{11}(\zeta) & A_{12}(\zeta) \\ A_{21}(\zeta) & A_{22}(\zeta) \end{pmatrix} \quad (19)$$

гармоническая в G функция, для которой соответствующая система (18) есть с. п. т., то функция

$$\tilde{A}(\zeta) = \begin{pmatrix} A_{11}(\zeta) - \hat{\mathfrak{A}}(\zeta) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

является максимальной среди всех гармонических функций $C(\zeta)$, удовлетворяющих условиям

$$C(\zeta)f = 0 \quad (f \in H_2, \zeta \in G), \quad C(\zeta) \leq A(\zeta) \quad (\zeta \in G).$$

Пусть система (11) определена в классе борелевых множеств сегмента $[0, 2\pi]$, а гармоническая при $|\zeta| < 1$ система (18) связана с ней интегралом Пуассона

$$A_{ij}(re^{i\theta}) = \int_0^{2\pi} \frac{1-r^2}{1+r^2-2r\cos(t-\theta)} dF_{ij}(t). \quad (20)$$

Тогда справедлива следующая теорема.

Теорема 4. Субгармоническая при $|\zeta| < 1$ функция $\mathfrak{A}(\zeta)$ имеет гармоническую мажоранту тогда и только тогда, когда система (11)

* Операторную функцию $A(\zeta)$, принимающую эрмитовы значения, назовем субгармонической, если для любого f функция $(A(\zeta)f, f)$ субгармонична.

интегрируема на сегменте $[0, 2\pi]$. При этом

$$\hat{\mathfrak{U}}(re^{i\theta}) = \int_0^{2\pi} \frac{1-r^2}{1+r^2-2r\cos(t-\theta)} d\hat{\mathfrak{F}}(t).$$

4. Пусть A — самосопряженный оператор (вообще неограниченный), E_t — его спектральная функция, которую, как обычно, продолжим до спектральной меры $E(M)$. Через H_0 обозначим инвариантное подпространство, порожденное подпространством H_2 .

Теорема 5. $\tilde{E}(M)$ определяется условием

$$\tilde{E}(M)f = \begin{cases} 0, & \text{если } f \in H_0, \\ E(M)f, & \text{если } f \perp H_0. \end{cases}$$

Пусть теперь D — некоторое порождающее подпространство оператора A ; $F(M)$ — операторная мера, значения которой — эрмитовы операторы в D , определяемая билинейным функционалом

$$(F(M)f, g) = (E(M)f, g) \quad (f, g \in D).$$

Разложению $D = D_1 \oplus D_2$ отвечает представление $F(M)$ в виде (16).

Теорема 6. Для того чтобы D_2 было порождающим подпространством, необходимо и достаточно, чтобы $\tilde{F}(M) \equiv 0$.

Пусть U — унитарный оператор в H ; D — его порождающее подпространство; $A(\zeta)$ — гармоническая при $|\zeta| < 1$ функция, определяемая квадратичным функционалом

$$(A(\zeta)f, f) = \operatorname{Re}((U + \zeta I)(U - \zeta I)^{-1}f, f) \quad (f \in D).$$

Если $D = D_1 \oplus D_2$ — некоторое ортогональное разложение D ,

$$A(\zeta) = \begin{pmatrix} A_{11}(\zeta) & A_{12}(\zeta) \\ A_{21}(\zeta) & A_{22}(\zeta) \end{pmatrix}$$

соответствующее матричное представление $A(\zeta)$, то имеет место следующая теорема.

Теорема 7. Для того чтобы D_2 было порождающим подпространством оператора U , необходимо и достаточно, чтобы $\tilde{A}(\zeta) \equiv 0$ ($|\zeta| < 1$).

5. Теоремы 6 и 7 могут быть применены для установления критериев простоты изометрических расширений изометрических операторов. Приведем некоторые результаты.

а) Пусть V_1 и V_2 — простые ⁽³⁾ изометрические операторы с индексами дефекта $(1, 1)$; $w_1(\zeta)$ и $w_2(\zeta)$ — их характеристические функции. Взяв в качестве матрицы сцепления ⁽⁴⁾ матрицу $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, получим изометрический оператор V с индексами дефекта $(1, 1)$ и характеристической функцией $w_1(\zeta)w_2(\zeta)$ ⁽⁴⁾. Оператор V прост тогда и только тогда, когда почти в каждой точке e^{it} единичной окружности либо $|w_1(e^{it})|$, либо $|w_2(e^{it})|$ равно единице.

б) Пусть V — простой изометрический оператор с индексами дефекта $(1, 2)$ и характеристической функцией $(w_1(\zeta), w_2(\zeta))$. Расширим V до оператора с индексами дефекта $(0, 1)$, отобразив первое дефектное подпространство на первый орт второго. Полученный оператор будет простым тогда и только тогда, когда

$$\int_0^{2\pi} \left| \frac{w_2(e^{it})}{1 - w_1(e^{it})} \right|^2 dt = 2\pi.$$

Житомирский государственный педагогический институт
им. И. Франко

Поступило
20 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г. Крейн, Матем. сборн., 20, № 3 (1947). ² П. Халмош, Теория меры, гл. IV, ИЛ, 1953. ³ М. С. Лившиц, Матем. сборн., 19, № 2, 239 (1946). ⁴ М. С. Лившиц, В. П. Потапов, ДАН, 72, № 1, 625 (1950).

ДУН МИН-ДЭ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ УПРУГОЙ ПЛАСТИНКИ ПРИ СВЕРХЗВУКОВОМ ОБТЕКАНИИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 13 I 1958)

На основании линеаризированной теории (т. е. при допущениях, что возмущения набегающего потока, а также амплитуды колебаний упругой пластинки достаточно малы) задача об устойчивости пластинки с шириной a и малой толщиной h , движущейся поступательно со сверхзвуковой скоростью u , приводится к рассмотрению интегро-дифференциального уравнения относительно функции прогиба $\zeta(x)$ следующего типа:

$$\frac{d^4 \zeta}{dx^4} + n \frac{d^2 \zeta}{dx^2} - k^2 v^2 \zeta(x) = \lambda \left(\frac{d}{dx} + i\nu \right) \int_0^x K[x - \xi] \left\{ \frac{d\zeta}{d\xi} + i\zeta(\xi) \right\} d\xi, \quad (1)$$

$$\text{где} \quad K[x - \xi] = \exp \left[-\frac{i\nu M^2}{M^2 - 1} (x - \xi) \right] J_0 \left[\frac{\nu M}{M^2 - 1} (x - \xi) \right],$$

$$\lambda = \frac{2\rho_a u^2 a^3}{D} \frac{1}{V^{M^2 - 1}}, \quad k = \sqrt{12} M \frac{a}{h} \left[c / \sqrt{\frac{E}{\rho_m (1 - \sigma^2)}} \right], \quad n = \frac{Na^2}{D}.$$

Здесь x — безразмерная координата в направлении потока ($0 \leq x \leq 1$), $i\nu = \omega a/u = \nu_1 + i\nu_2$ — число Струхаля (ν_1, ν_2 действительные); ω — комплексная частота собственных колебаний пластинки в потоке; N — продольное сжимающее усилие; $D = Eh^3/12(1 - \sigma^2)$ — жесткость пластинки; ρ_m — плотность материала пластинки; ρ_a — плотность невозмущенной среды; $M = u/c$ — число Маха.

Аэродинамическое давление на поверхность пластинки получено из уравнения Коши — Лагранжа для случая колеблющихся крыльев бесконечного размаха ⁽¹⁾ с учетом условия совместности колебаний упругой пластинки и газообразной среды непосредственно вблизи ее поверхности.

Обозначим аэродинамическое воздействие

$$P\{\zeta(x)\} = \left(\frac{d}{dx} + i\nu \right) \int_0^x K[x - \xi] \left\{ \frac{d\zeta}{d\xi} + i\nu\zeta(\xi) \right\} d\xi \quad (2)$$

и представим $\zeta(x)$ в виде суммы $\zeta(x) = \zeta_1(x) + \zeta_2(x)$, где

$$\zeta_1(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j e^{jx} = \sum_{j=1}^4 \omega_j^{(j)} \quad (\omega_j \text{ — постоянные}),$$

$$\zeta_2(x) = \lambda \int_0^x G(x - \xi) P\{\zeta(\xi)\} d\xi,$$

$$\beta_{1,2} = \pm \beta = \pm \sqrt{\frac{n}{2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{2kv}{n} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}},$$

$$\beta_{3,4} = \pm i\gamma = \pm i \sqrt{\frac{n}{2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{2kv}{n} \right)^2 \right]^{1/2} + 1 \right\}},$$

$$G(x - \xi) = \frac{1}{2(\beta^2 + \gamma^2)} \left\{ \frac{1}{\beta} e^{\beta(x-\xi)} - \frac{1}{\beta} e^{-\beta(x-\xi)} - \frac{1}{i\gamma} e^{i\gamma(x-\xi)} + \frac{1}{i\gamma} e^{-i\gamma(x-\xi)} \right\}.$$

Подставляя $\zeta(x)$ в выражение (1), получим уравнение для аэродинамического воздействия

$$P\{\zeta(x)\} - \lambda \left(\frac{d}{dx} + i\nu \right) \int_0^x H(x - \xi) P\{\zeta(\xi)\} d\xi = f(x). \quad (3)$$

Здесь

$$H(x) = \int_0^x K[x - \xi] \left\{ \frac{dG}{d\xi} + i\nu G(\xi) \right\} d\xi, \quad f(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j f^{(j)}(x),$$

$$f^{(j)}(x) = \left(\frac{d}{dx} + i\nu \right) \int_0^x K[x - \xi] \left\{ \frac{d\zeta_1^{(j)}}{d\xi} + i\nu \zeta_1^{(j)} \right\} d\xi.$$

Пусть $P\{\zeta^{(j)}(x)\} = P^{(j)}(x)$ есть решение уравнения (3), когда его правая часть равна $f^{(j)}(x)$. Обозначая $\zeta_2^{(j)}(x) = \lambda \int_0^x G(x - \xi) P^{(j)}(\xi) d\xi$, представим решение в виде

$$\zeta(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j \zeta^{(j)}(x), \quad \zeta^{(j)}(x) = \zeta_1^{(j)}(x) + \lambda \int_0^x G(x - \xi) P^{(j)}(\xi) d\xi.$$

Тогда из уравнения (3) получим четыре независимых уравнения

$$P^{(j)}(x) - \lambda \left(\frac{d}{dx} + i\nu \right) \int_0^x H(x - \xi) P^{(j)}(\xi) d\xi = f^{(j)}(x).$$

$$\text{Обозначим } \tilde{F}(s) = \int_0^\infty F(x) e^{-sx} dx, \quad F(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \tilde{F}(s) e^{sx} ds.$$

После преобразования уравнение для $P^{(j)}(x)$ принимает вид

$$\tilde{P}^{(j)}(s) = \frac{(\beta_j + i\nu)(s + i\nu) \tilde{K}(s)}{(s - \beta_j) [1 - \lambda(s + i\nu)^2 \tilde{K}(s) \tilde{G}(s)]},$$

$$\tilde{K}(s) = \left[\left(s + i \frac{\nu M}{M+1} \right) \left(s + \frac{i\nu M}{M-1} \right) \right]^{-1/2}, \quad \tilde{G}(s) = (s^4 + ns^2 - k^2\nu^2)^{-1}.$$

Путем обратного преобразования получим

$$P^{(j)}(x) = (\beta_j + i\nu) \int_0^x A(x - \xi) \zeta_1^{(j)}(\xi) d\xi,$$

$$A(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{(s + i\nu)(s^4 + ns^2 - k^2\nu^2) e^{sx} ds}{\sqrt{\left(s + \frac{i\nu M}{M+1} \right) \left(s + \frac{i\nu M}{M-1} \right) (s^4 + ns^2 - k^2\nu^2) - \lambda(s + i\nu)^2}}.$$

Аналогично имеем

$$\zeta_2^{(j)}(x) = \lambda (\beta_j + i\nu) \int_0^x B(x - \xi) \zeta_1^{(j)}(\xi) d\xi,$$

где

$$B(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{(s+iv) \tilde{K}(s) \tilde{G}(s) e^{sx}}{1 - \lambda (s+iv)^2 \tilde{K}(s) \tilde{G}(s)} ds. \quad (1)$$

Теперь вопрос сводится к нахождению нулей выражения

$$\psi(s) = \sqrt{s^2 + 2ivs \frac{M^2}{M^2-1} - v^2 \frac{M^2}{M^2-1}} (s^4 + ns^2 - k^2 v^2) - \lambda (s+iv)^2. \quad (2)$$

Выберем контур интегрирования, состоящий из двух замкнутых кривых. Первая кривая состоит из части окружности с центром в начале координат и отрезка прямой $\text{Re}(s) = \gamma$, расположенной справа от всех особенностей и точек разветвления. Вторая охватывает отрезок, соединяющий точки разветвления $-ivM/(M+1)$ и $-ivM/(M-1)$. Очевидно, что лемма Жордана здесь имеет место, так как в (4) выражение под интегралом перед e^{sx} имеет порядок $s^{-7/2}$.

Обозначим вдоль выреза $iv = \omega$, $s + \frac{M}{M-1} \omega = \rho \omega$. В случае, когда на выбранной ветви $\psi(s)$ имеется k простых нулей, теорема вычетов дает

$$B(x) = - \int_0^{\frac{2M}{M^2-1}} g(\rho, \omega) \exp \left[x \omega \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right) \right] d\rho + \sum_{l=1,2}^k \frac{s_l + iv}{[d\psi/ds]_{s=s_l}} e^{s_l x}.$$

$$g(\rho, \omega) = \frac{2\omega \left(\rho - \frac{1}{M-1} \right) \left| \sqrt{\rho \left(\frac{2M}{M^2-1} - \rho \right)} \right| G(\rho, \omega)}{\omega^2 \rho \left(\frac{2M}{M^2-1} - \rho \right) G^2(\rho \omega) - \lambda^2 \left(\rho - \frac{1}{M-1} \right)^4},$$

$$G(\rho, \omega) = \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right)^4 \omega^2 + n \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right)^2 + k^2.$$

Следовательно, общее решение (1) представляется в замкнутом виде

$$\zeta(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j \zeta^{(j)}(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j \left[e^{\beta_j x} + \lambda (\beta_j + iv) \int_0^x B(x - \xi) e^{\beta_j \xi} d\xi \right] \quad (3)$$

или

$$\zeta(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j \lambda (\beta_j + \omega) \left[\sum_{l=1}^k b_{jl} e^{s_l x} - \int_0^{\frac{2M}{M^2-1}} \frac{g(\rho, \omega)}{\omega \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right) - \beta_j} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[x \omega \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right) \right] d\rho \right],$$

причем аэродинамическое давление дается выражением

$$P(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j (\beta_j + \omega) \left[\sum_{l=1}^k a_{jl} e^{s_l x} + a_j e^{\beta_j x} - \right. \\ \left. - \int_0^{\frac{2M}{M^2-1}} \frac{\omega^2 G(\rho, \omega)}{\omega \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right) - \beta_j} g(\rho, \omega) \exp \left[x \omega \left(\rho - \frac{M}{M-1} \right) \right] d\rho \right], \\ a_j = \frac{\beta_j + \omega}{\psi'(\beta_j)} \frac{1}{\tilde{G}(\beta_j)}, \quad a_{jl} = b_{jl} \tilde{G}(s_l) = \frac{s_l + \omega}{s_l - \beta_j} \frac{\tilde{G}(s_l)}{[d\psi/ds]_{s=s_l}}.$$

Определение постоянных ω_j ($j = 1, 2, 3, 4$) из граничных условий приводит к характеристическому уравнению $\chi[v, \lambda, k, n, M] = 0$, связывающему частоту v с параметрами задачи.

Например, для заземленной по двум краям пластинки

$$\chi = \begin{vmatrix} 2\beta\zeta^{(3)} - (\beta + i\gamma)\zeta^{(1)} - (\beta - i\gamma)\zeta^{(2)}(x) & 2\beta\zeta^{(4)} - (\beta - i\gamma)\zeta^{(1)} - (\beta + i\gamma)\zeta^{(2)}(x) \\ 2\beta\zeta^{(3)'} - (\beta + i\gamma)\zeta^{(1)'} - (\beta - i\gamma)\zeta^{(2)'}(x) & 2\beta\zeta^{(4)'} - (\beta - i\gamma)\zeta^{(1)'} - (\beta + i\gamma)\zeta^{(2)'}(x) \end{vmatrix}_{x=1} \quad (8)$$

Расчеты с определителем (8) при помощи метода итерации, по-видимому, проще, чем с определителем бесконечного порядка, к которому приводится рассматриваемая задача при применении метода Галеркина ⁽²⁾.

Отметим, что подынтегральное выражение в (6) ограничено при $-\pi/2 < \arg \omega < +\pi/2$, когда движение устойчиво, а сам интеграл будет как угодно мал при достаточно больших $M^2 \gg 1$. В случае неустойчивости малость интеграла будет обеспечена для низкочастотных колебаний. При $M^2 \gg 1$,

тогда $\tilde{K}(s) = \left[s^2 + 2ivs \frac{M^2}{M^2 - 1} - v^2 \frac{M^2}{M^2 - 1} \right]^{-1/2} \approx \frac{1}{s + iv}$, представим ядро в

более простом виде $K[x - \xi] = e^{-iv(x-\xi)}$. Тогда решение (7) примет вид

$$\zeta(x) = \sum_{j=1}^4 \omega_j \zeta^{(j)}(x), \quad \zeta^{(j)}(x) = \lambda \sum_{l=1}^k \frac{\beta_l + iv}{s_l - \beta_j} \frac{e^{s_l x}}{[d\psi/ds]_{s=s_l}},$$

где s_l — четыре корня уравнения

$$\psi(s) = s^4 + ns^2 - \lambda s - (iv\lambda + k^2 v^2) = 0.$$

Нетрудно показать, что при $M^2 \gg 1$ в случаях низкочастотных колебаний аэродинамическое давление дается выражением, совпадающим с линейной поршневой теорией $P = \lambda [\partial \zeta / \partial x + iv \zeta]$.

Замечание 1. В ряде случаев задача об устойчивости тонких упругих тел при сверхзвуковом обтекании приводится к исследованию интегро-дифференциального уравнения указанного типа. Например, при изучении влияния стенок с расстоянием $2z_0$ на колебания расположенной между ними пластинки в уравнении (5)

$$\tilde{\zeta}(s) = \left[s^2 + 2ivs \frac{M^2}{M^2 - 1} - v^2 \frac{M^2}{M^2 - 1} \right]^{-1/2} \coth \left\{ z_0 \sqrt{s^2 + 2ivs \frac{M^2}{M^2 - 1} - v^2 \frac{M^2}{M^2 - 1}} \right\}.$$

При некоторых допущениях задача об устойчивости крыльев конечного размаха при сверхзвуковом обтекании сводится к системе уравнений подобного вида, для исследования которых можно применить рассмотренные выше методы.

Замечание 2. Метод решения с помощью функции аэродинамического давления применим для исследования колебаний многопролетной пластинки с опорами произвольного рода, перпендикулярными направлению потока и расположенными на произвольных расстояниях друг от друга. В этом случае уравнение колебаний для каждого участка имеет неоднородный член, зависящий от аэродинамического давления предшествующих участков. Задача об автоколебаниях однопролетной пластинки бесконечного размаха решается также непосредственным применением преобразования Лапласа к исходному уравнению.

Поступило
13 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. v. Borberley, Zs. angew. Math. u. Mech., **22**, № 4 (1942). ² H. C. Nelson, L. J. Cunningham, Nat. Adv. Comm. f. Aeron, № 1280 (1956).

Г. Я. ГАЛИН

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЗМУЩЕНИЙ В СРЕДАХ С НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ НАПРЯЖЕНИЙ ОТ ДЕФОРМАЦИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 11 I 1958)

Задача о распространении возмущений плоскими волнами в средах с нелинейной зависимостью напряжений только от деформации $\sigma = \sigma(e)$ в случае, когда $\partial^2 \sigma / \partial e^2 > 0$, была рассмотрена Х. А. Рахматулиным ⁽¹⁾. Автономные движения, в том числе и случаи, когда $\partial^2 \sigma / \partial e^2$ меняет знак, также без учета температурных изменений, рассматривались Г. И. Баренблаттом ^(2, 8).

При адиабатических динамических процессах изменение температуры частиц может происходить как вследствие непрерывной деформации, так и в результате необратимого перехода механической энергии в тепловую на поверхностях сильного разрыва, и поэтому учет тепловых эффектов необходим. В какой мере тепловые эффекты влияют на механические явления — зависит от природы вещества; в каждом отдельном случае этот вопрос должен быть исследован специально.

Ниже в предположении произвольной зависимости напряжений от деформаций и температуры дается решение динамической задачи о распространении возмущений в среде, занимающей полупространство $x \geq 0$, возникающих под действием постоянного напряжения, приложенного к границе среды. Исследование опирается на метод размерностей, развитый Л. И. Седовым ⁽³⁾. Этот метод и полученные ранее результаты ⁽⁷⁾ позволяют решить для идеальных сжатий сред (газ, жидкость, твердые тела) при произвольном уравнении состояния с учетом тепловых эффектов большой круг задач, в которых элементарная работа внутренних сил представляется в виде одночлена $Y dy$. В частности, могут быть рассмотрены одномерные движения, продольное растяжение и сжатие стержней, задачи о продольном и поперечном ударе по гибкой деформируемой нити. Некоторые из этих задач, как легко видеть, укладываются в постановку, данную в настоящем сообщении. Ряд вопросов и задач для газа при произвольном уравнении состояния, но при условии $(\partial^2 \sigma / \partial e^2)_s < 0$, рассмотрен в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица ⁽⁴⁾. Ниже это ограничение на знак второй производной снимается.

§ 1. Предположим, что внутренняя энергия среды E как функция деформации e и энтропии S известна. Путем частного дифференцирования функции $E = E(e, S)$ согласно уравнению

$$dE = TdS + \frac{1}{\rho_0} \sigma de$$

получим напряжение σ и абсолютную температуру T как функции деформации и энтропии: $\sigma = \sigma(e, S)$, $T = T(e, S)$. Условие интегрируемости дает $\frac{1}{\rho_0} (\partial \sigma / \partial S)_e = (\partial T / \partial e)_S$. Из термодинамики известно ⁽⁵⁾, что для устойчивых термодинамически равновесных состояний должно быть $(\partial S / \partial T)_e > 0$, $(\partial \sigma / \partial e)_T > 0$, $(\partial \sigma / \partial e)_S > 0$.

Система уравнений адиабатических движений с плоскими волнами имеет вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}, \quad \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{\partial x}{\partial x_0} = 1 + e, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = 0; \quad (1)$$

здесь ρ — плотность среды, t — время; индексом 0 отмечаются начальные значения параметров.

Будем строить решение системы (1), отвечающее следующим начальным и граничным условиям

$$\begin{aligned} &= 0: \quad x = x_0, \quad \frac{\partial x}{\partial t} = 0, \quad S = S_0, \quad \sigma = \sigma(0, S_0) = \sigma_0, \quad T = T(0, S_0) = T_0; \\ &x_0 = 0: \quad \sigma = A = \text{const} \neq \sigma_0, \quad A < 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Не ограничивая общности, положим $(\partial \sigma / \partial S)_e < 0$, $\sigma_0 = 0$.

Из теории размерности следует, что изучаемое движение автомодельно и все отвлеченные величины можно искать в виде функций от одной независимой безразмерной переменной ⁽³⁾: $\lambda = \frac{x_0}{tV\sqrt{\sigma_k/\rho_0}}$, $\frac{x}{tV\sqrt{\sigma_k/\rho_0}} = X(\lambda)$, $\frac{S}{\sigma_k} = \eta(\lambda)$, $e = e(\lambda)$, $\frac{\sigma}{\sigma_k} = P(e, \eta)$, $\frac{T}{T_k} = \tau(e, \eta)$, $\frac{E}{E_k} = U(e, \eta)$, где $\sigma_k > 0$; σ_k — некоторые характерные для данной среды значения напряжения и температуры; $E_k = \frac{\sigma_k}{\rho_0}$, $S_k = \frac{\sigma_k}{\rho_0 T_k}$.

Переходя в (1), (2) к безразмерным переменным, получим:

$$\left[\lambda^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial e} \right)_\eta \right] X''(\lambda) = 0, \quad X'(\lambda) = 1 + e, \quad \eta'(\lambda) = 0; \quad (1')$$

$$\lambda = \infty: \quad e = 0, \quad P = 0, \quad \frac{X}{\lambda} = 1, \quad \eta = \frac{S_0}{S_k} = \eta_1, \quad \tau = \frac{T_0}{T_k} = \tau_1; \quad (2')$$

$$\lambda = 0: \quad P = \frac{A}{\sigma_k} = \beta < 0.$$

На поверхности сильного разрыва должны выполняться условия ^(3,6)

$$\lambda_1^* = \lambda_2^* = \lambda^* = \text{const}, \quad \lambda^{*2} = \frac{P_2 - P_1}{e_2 - e_1}, \quad U_2 - U_1 = \frac{P_1 + P_2}{2} (e_2 - e_1). \quad (3)$$

Условие $S_2 \geq S_1$ выполнено, если удовлетворены неравенства ⁽⁷⁾

$$\frac{P_1 + P_2}{2} (e_2 - e_1) - \int_{e_1}^{e_2} P|_{\eta=\eta_1} de \geq 0, \quad \left\{ \frac{P_1 + P_2}{2} (e_2 - e_1) - \int_{e_1}^{e_2} P|_{\eta=\eta_1} de \right\} \geq 0. \quad (4)$$

Вид и свойства адиабат Гюгонио для каждого из рассматриваемых ниже поля адиабат Пуассона устанавливаются с помощью известных методов, также результатов, изложенных в ⁽⁷⁾.

§ 2. Система уравнений (1') имеет два решения. Одно соответствует движению с постоянной скоростью при постоянных значениях деформации, энтропии, напряжения и температуры. Второе решение представляет нестационарную волну сжатия (растяжения); для ограничивающих ее поверхностей $\lambda^2 = (\partial P / \partial e)_\eta = \text{const}$. Очевидно, что к границе среды ($x_0 = 0$, $\lambda = 0$) идет, в силу условия $(\partial P / \partial e)_\eta = \theta(e, \eta) > 0$, примыкать область поступательного движения.

1°. Если вдоль адиабат Пуассона $(\partial^2 P / \partial e^2)_\eta < 0$ (рис. 1), то, как следует из неравенств (4), возможны только ударные волны сжатия, причем $(e_2, \eta_2) > \lambda^{*2} = \frac{P_2 - P_1}{e_2 - e_1} > \theta(e_1, \eta_1)$ и в сторону $x_0 > 0$ не могут одновременно следовать ударная волна сжатия и нестационарная волна растяжения, а также две ударные волны сжатия, разделенные областью стационарной.

нарного состояния среды. Решение имеет вид

$$e = 0, \quad \eta = \eta_1, \quad P = 0, \quad \tau = \tau_1, \quad \frac{X}{\lambda} = 1 \quad \left(\lambda \geq \lambda^* = \sqrt{\frac{\beta}{e_\beta}} \right);$$

$$P = \beta, \quad e = e_\beta, \quad \eta = \eta_\beta, \quad \tau = \tau(e_\beta, \eta_\beta), \quad X = (1 + e_\beta)\lambda - e_\beta\lambda^* \quad (0 \leq \lambda \leq \lambda^*);$$

e_β — абсцисса точки пересечения ударной адиабаты Γ_1 с прямой $P = \beta$.

2°. Пусть в области $e < 0$ производная $(\partial^2 P / \partial e^2)_\eta$ обращается в нуль один раз и меняет знак, возрастая (рис. 2). Кривая BK — геометрическое место точек пересечения ударных адиабат, имеющих «центрами» точки

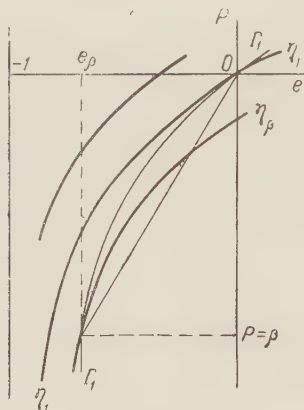


Рис. 1

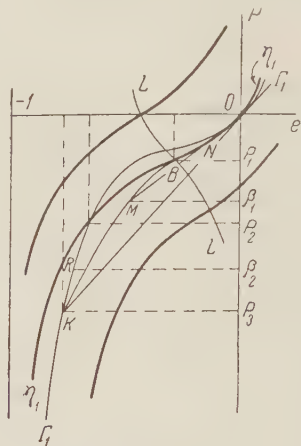


Рис. 2

дуги OB адиабаты $\eta = \eta_1$, с соответствующими касательными, построенными в «центрах». Горизонталями $P = \beta$ ($P_3 \leq \beta \leq P_1$) эта кривая пересекается в одной точке.

А. $P_1 \leq \beta < 0$. Анализ показывает, что впереди области поступательного движения, образующейся у границы среды, будет идти нестационарная волна сжатия, границы которой являются поверхностями слабого разрыва.

При $\lambda \geq \lambda_1 = \sqrt{\theta(0, \eta_1)}$: $e = 0, \quad \eta = \eta_1, \quad P = 0, \quad \tau = \tau_1, \quad \frac{X}{\lambda} = 1.$

На отрезке $\lambda_2 = \sqrt{\theta(e_\beta, \eta_1)} \leq \lambda \leq \lambda_1$ решение представляется в параметрической форме:

$$\lambda = \sqrt{\theta(e, \eta_1)}, \quad X = (1 + e) \sqrt{\theta(e, \eta_1)} + \int_e^0 \sqrt{\theta(e, \eta_1)} de,$$

$$P = P(e, \eta_1), \quad \tau = \tau(e, \eta_1) \quad (e_\beta \leq e \leq 0).$$

На отрезке $0 \leq \lambda \leq \lambda_2$:

$$P = \beta, \quad e = e_\beta, \quad \eta = \eta_1, \quad \tau = \tau(e_\beta, \eta_1), \quad X = (1 + e_\beta)\lambda + \int_{e_\beta}^0 \sqrt{\theta(e, \eta_1)} de$$

e_β — абсцисса точки пересечения адиабаты $\eta = \eta_1$ с прямой $P = \beta$.

Б. $P_2 < \beta = \beta_1 < P_1$. Картина движения отличается от полученной в 2°А тем, что граница между нестационарной волной сжатия и областью поступательного движения будет являться поверхностью сильного разрыва. Поверхности разрыва соответствует $\lambda_2^* = \frac{\beta_1 - P_N}{e_M - e_N} = \theta(e_N, \eta_1) < \theta(0, \eta_1)$ (MN — касательная к адиабате Пуассона $\eta = \eta_1$, построенная из точки M).

В. Если $P_3 < \beta = \beta_2 \leq P_2$, то имеется два решения, удовлетворяющих всем условиям задачи. Одно из них строится так же, как в 2°Б, второе — как

в 1°. Выбор единственного решения может быть сделан на основе соображений об устойчивости поверхностей сильного разрыва. Для поверхности сильного разрыва, фигурирующей во втором решении, $\theta(e_R, \eta_R) > \lambda^{*2} = \beta_2/e_R < \theta(0, \eta_1)$ и, следовательно, скорость относительно среды за и перед фронтом дозвуковая. Такая ударная волна, как известно ⁽⁴⁾, абсолютно неустойчива.

Г. При $\beta \leq P_3$ решение единственно и строится как в 1°.

3°. Рассмотрим случай, когда в области $e < 0$ производная $(\partial^2 P / \partial e^2)_\eta$ меняет знак два раза (рис. 3). Кривая $B'K'$ строится для дуги $O'B'$ адиабаты Пуассона $\eta = \eta_2$ подобно кривой BK в 2°.

А. Когда $P_1 \leq \beta < 0$, а также когда $\beta \leq P_5$, картина движения подобна полученной в 1°; решение единственно.

Б. $P_3 \leq \beta < P_1$. Когда $P_2 \leq \beta_1 < P_1$, имеются два решения, удовлетворяющих всем условиям задачи. Одно из них строится как в 1°. Однако, поскольку в данном случае поверхность сильного разрыва абсолютно неустойчива ($\theta(e_{R'}, \eta_{R'}) < \lambda^{*2} > \theta(0, \eta_1)$) ⁽⁴⁾, рассматриваемое решение должно быть отброшено. Второе решение, которое имеет место во всем интервале $P_3 \leq \beta < P_1$, соответствует следующей картине движения: впереди области поступательного движения, образующейся у границы среды, распространяется нестационарная волна сжатия с поверхностью сильного разрыва в голове ($\lambda_1^* = P_1/e_1 = \theta(e_1, \eta_2)$).

От области поступательного движения нестационарная волна сжатия отделена поверхностью слабого разрыва ($\lambda_2^* = \theta(e_F, \eta_2)$).

В. $P_4 < \beta < P_3$. Границы нестационарной волны сжатия, отделяющие ее от невзмущенной среды и области поступательного движения, становятся поверхностями сильного разрыва. Для головной ударной волны $\lambda_1^{*2} = P_1/e_1 = \theta(e_1, \eta_2)$, для следующей за ней λ_2^{*2} ($\lambda_2^* < \lambda_1^*$) находится подобно λ_2^{*2} в 2°Б. Решение единственно.

Г. $P_5 < \beta \leq P_4$. Имеются два решения, удовлетворяющих всем условиям. Одно строится как в 3°В, второе как в 1°. Ударные волны в каждом из этих решений устойчивы по отношению к малым возмущениям типа рассмотренных в ⁽⁴⁾.

Если ударная адиабата Γ_1 с «центром» (0, 0) не проходит через область G (или имеет общую точку с границей $LL'L'$ — точку L), то вне центра $(\partial P / \partial e)_{\Gamma_1} > (\partial P / \partial e)_\eta$, решение единственно и строится как в 1°. Случаи, когда ударная адиабата Γ_1 пересекает область G и имеет одну общую точку с адиабатой $\eta = \eta_1$ или не имеет с ней общих точек, незначительно отличаются от разобранных в 3°.

Отметим, что неединственность решения имеет место и в случаях, когда $\partial \sigma / \partial S = 0$ и $\partial^2 \sigma / \partial e^2$ меняет знак, рассмотренных в ⁽²⁾, но автором цитированной работы она не была замечена.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. А. Рахматулин, Уч. зап. МГУ, в. 152 (1951). ² Г. И. Баренблатт, Прикл. матем. и мех., 17, в. 4 (1953). ³ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 1957. ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1953 (см. также 1-е изд. 1944 г.). ⁵ Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, 1950. ⁶ Л. И. Седов, Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики, 1950. ⁷ Г. Я. Галин, ДАН, 119, № 6 (1958). ⁸ Г. И. Баренблатт, Прикл. матем. и мех., 21, в. 6 (1957).

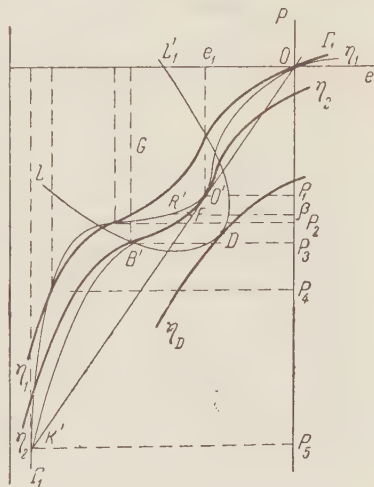


Рис. 3

Г. А. ГУРЗАДЯН

ДИПОЛЬНОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ В ПЛАНЕТАРНЫХ ТУМАННОСТЯХ

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 7 III 1958)

Как было показано ⁽¹⁾, в планетарных туманностях должны присутствовать магнитные поля. Дальнейшее развитие этого представления дало возможность сделать некоторые заключения об их природе. Оказывается, что характер этих полей сходен с полем магнитного диполя. Однако они не являются продолжением поля центральной звезды-ядра; планетарная туманность обладает своим собственным дипольным полем, магнитный момент которого может меняться в зависимости от изменения размеров и плотности туманности.

Представление о существовании магнитных полей дипольного типа в планетарных туманностях хорошо объясняет наблюдаемое разнообразие их формы и структуры. В настоящей заметке приводится краткое содержание тех результатов, которые получены автором при количественном исследовании этого вопроса.

Прежде всего уточним для нашей задачи понятия «точечного» и «неточечного» диполей. В первом случае размер диполя l , т. е. расстояние между двумя равными «зарядами» противоположного знака, значительно меньше размеров туманности R ; во втором случае l сравнима с R . В случае точечного диполя напряженность поля $H(r, \varphi)$ вдоль данной силовой линии и в точке (r, φ) определяется выражением

$$H(r, \varphi) = \frac{a}{r^3} \eta(\varphi), \quad (1)$$

где a — магнитный момент диполя, $\eta(\varphi) = \sqrt{1 + 3 \sin^2 \varphi}$.

Можно показать, что в планетарных туманностях должны существовать дипольные магнитные поля неточечного типа. В этом случае напряженность поля в точке (r, φ) представляется формулой

$$H(r, \varphi) = a \eta_1(r, \varphi), \quad (2)$$

где $\kappa^2 = l^2/4r^2$:

$$\eta_1(r, \varphi) = 2^{1/2} \kappa^2 \frac{\{(1 + \kappa^2)^2 - 4\kappa^2 \sin^2 \varphi + (1 - \kappa^2) [(1 + \kappa^2)^2 - 4\kappa^2 \sin^2 \varphi]^{1/2}\}^{1/2}}{(1 + \kappa^2)^2 - 4\kappa^2 \sin^2 \varphi}. \quad (3)$$

Из приведенных формул видно, что, например, в центральном сечении туманности, проходящем через ось диполя, магнитное поле обладает градиентом напряженности как по координате r , так и по φ . Градиент напряженности магнитного поля создает градиент магнитного давления, который приводит к нарушению первоначального равновесного состояния распределения плотности газа в туманности; возникает макроскопическое перемещение ионизованного газа, находящегося в состоянии теплового движения. В результате образуется неравномерность в распределении плотности материи, т. е. возникает градиент газового давления по обеим координатам (температура газа T принимается везде постоянной). Градиент газового давления противоположен градиенту магнитного давления, и в тот момент, когда обе эти величины будут по абсолютной величине равняться

друг другу, дальнейшее перемещение газа прекратится, наступит стационарное состояние. Допустим, что время, необходимое для достижения стационарного состояния после приложения к туманности дипольного поля, значительно меньше, чем продолжительность жизни туманности. Условие стационарности в данной точке сведется к равенству градиентов магнитного и газового давлений и запишется в виде

$$\frac{H^2}{8\pi} + nkT = C, \quad (4)$$

где $n = n(r, \varphi)$ — концентрация ионов (электронов); C — некоторая постоянная. Последняя определяется для двух моделей туманности: «конечной» и «бесконечной». В случае, например, «бесконечной» туманности имеем $n(r, \varphi) = n_0$ при $r \rightarrow \infty$, где n_0 — концентрация невозмущенной туманности, постоянная во всех точках. Тогда из (4) найдем для величины относительной концентрации ионов в точке (r, φ) :

$$\frac{n(r, \varphi)}{n_0} = 1 - \frac{\sigma}{r^6} \eta^2(\varphi), \quad (5)$$

где обозначено $\sigma = a^2/8\pi kT n_0$.

В случае «конечной» туманности условием для определения C является постоянство масс «невозмущенной» и «возмущенной» туманностей.

Из формул (5) вытекает, что, во-первых, распределение концентрации на центральном сечении туманности симметрично относительно ее магнитной оси и, во-вторых, минимальное значение концентрации на данном расстоянии от центра туманности получается в направлении магнитной оси ($\varphi = 90^\circ$), а максимальное — в направлении экватора туманности ($\varphi = 0$). Далее, в близких к центру туманности областях концентрация мала, а в дальних она больше.

Объемный коэффициент излучения туманности пропорционален квадрату электронной (ионной) концентрации. Поэтому даже небольшое различие в величинах концентрации между отдельными точками туманности может привести к заметному различию в поверхностных яркостях в этих точках. Разница будет наибольшей между направлением магнитной оси и направлением экватора туманности. Контрастность сохраняется, когда мы рассматриваем проекцию реальной — пространственной картины, которая получается путем вращения центрального сечения вокруг магнитной оси туманности. В этом случае получим туманность с двумя областями максимальной яркости, расположенными симметрично по отношению к центру — имеем биполярную туманность.

Из формул (5) вытекает также, что при данном значении σ существуют некоторые значения r_0 и φ_0 , при которых концентрация ионов становится равной нулю. Это, очевидно, есть область «избегания», где заряженные частицы не могут оставаться в равновесном состоянии и должны «высасываться» из нее. Уравнение кривой, определяющей форму области «избегания», определяется из условия $n/n_0 = 0$. Она оказывается почти круговой (сферической) в случае «точечного» диполя для всех значений σ . В случае «неточечного» диполя форма области «избегания» сильно зависит от σ , т. е. от величины напряженности магнитного поля. На рис. 1 приведены некоторые формы центрального сечения туманности при различных значениях напряженности магнитного поля (она увеличивается последовательно при переходе от I до IV), причем незаштрихованные части соответствуют областям «избегания».

Чтобы найти распределение яркости по «магнитной» туманности необходимо от пространственных трехмерных изофот перейти к двумерным изофотам путем интегрирования излучения каждого элемента объема по лучу зрения. Нами построены теоретические изофоты для различных значений параметра σ , т. е. для различных значений напряженности магнитного поля, а также для различных значений отношения l/R , т. е. для

различных значений относительной глубины «залегания» магнитных полюсов. Построенные изофоты по своему разнообразию охватывают почти все известные формы планетарных туманностей. Тут имеются изофоты, довольно сходные с изофотами туманностей NGC 6720, 7293, 3587, 3195 и интересной биполярной туманности $\alpha = 16^{\text{h}}13^{\text{m}}, 3$, $\delta = -51^{\circ}52'$; $\alpha = 16^{\text{h}}10^{\text{m}}, 5$, $\delta = -54^{\circ}50'$; NGC 7662 и т. д. На рис. 2 приведен один пример

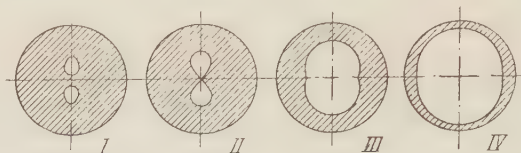


Рис. 1

построенной системы изофот (цифры означают интенсивности в произвольных единицах), соответствующей значению $\sigma = 1$ и $l/R = 2,25$. Эта система изофот хорошо согласуется со структурой туманности NGC 3587.

Исходя из тождественности теоретических и наблюдаемых систем изофот, определяется величина напряженности магнитных полей для некоторых туманностей. Она оказывается порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ гаусс и меняется не только при переходе от одной туманности к другой, но и при переходе от одной точки внутри туманности к другой.

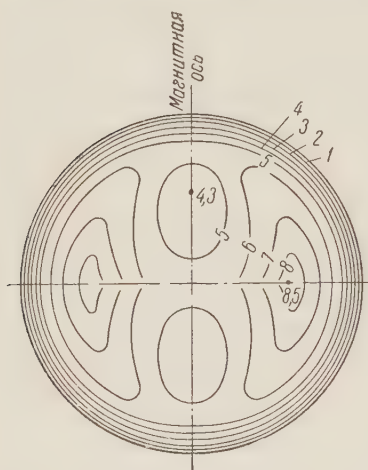


Рис. 2

Требует особого рассмотрения влияние дипольного магнитного поля на реальную, расширяющуюся с некоторой скоростью туманность. Оказывается, что при этом возникает сила, направленная обратно движению и тормозящая движение (магнитное торможение). Величина этой силы, а следовательно, эффективность магнитного торможения зависит, в частности, от угла α между вектором скорости расширения и вектором напряженности магнитного поля. Величина угла α в различных направлениях различна, и поэтому туманность должна в различных направлениях расширяться с

различной скоростью: максимальной — в направлении магнитной оси и минимальной — в направлении экватора.

Таким образом, сплюснутость и вообще продолговатость форм большинства планетарных туманностей является следствием неравномерного расширения туманностей по различным направлениям, вызванного магнитным торможением.

На рис. 3а приведен пример системы теоретических изофот и формы туманности с учетом магнитного торможения ($\sigma = 20$, $l/R \sim 0,1$).

Эта система изофот хорошо согласуется с системой изофот известной «прямоугольной» туманности IC 4406, приведенной на рис. 3б (², ³).

Показано, далее, что существование дипольных магнитных полей в планетарных туманностях не противоречит образованию второй оболочки (⁴). Отношение скоростей расширения обеих оболочек, оказывается, не зависит от величины и характера магнитного поля, чем, по-видимому, и объясняется сходство в большинстве случаев форм внешних и внутренних оболочек. Распределение же яркости по второй оболочке будет «искажено» магнитными полями в меньшей степени, чем в основной оболочке. Поэтому

му биполярность структуры у второй оболочки будет выражена менее четко, чем у основной.

Наряду с этим можно наметить ряд последствий, которые обусловлены магнитными полями планетарных туманностей:

1. В некоторых частях туманности, в особенности на концах ее магнитной оси, напряженность дипольного поля может оказаться настолько малой, что будет сравнима с напряженностью регулярного магнитного поля Галактики в данном месте. Комбинированное действие обоих полей может привести к возникновению спиральных рукавов, т. е. к возникновению спиралевидных туманностей⁽⁴⁾.

2. Согласно выдвинутой в⁽⁵⁾ концепции, ядра планетарных туманностей являются молодыми, еще не совсем сформировавшимися звездами, и поэтому можно ожидать испускания с их сторон ультрарелятивистских электронов, взаимодействие которых с магнитными полями туманности должно привести к появлению синхротронного излучения, непрерывного по спектру, поляризованного и с максимумом плотности излучения в области «шапок» (у биполярных туманностей). Выделить эту, по всей вероятности ничтожную по количеству, энергию среди обыкновенного непрерывного излучения туманности задача хотя и трудная, но по-видимому, осуществляемая (путем применения, например, поляризационных методов исследования).

3. Поскольку планетарные туманности, расширяясь, в конце концов должны рассеиваться вместе со своими совершенно произвольным образом ориентированными магнитными полями в межзвездном пространстве, следовало бы изучить дальнейшую судьбу туманностей и их магнитных полей как возможный путь к объяснению возникновения хаотических магнитных полей сферической и промежуточной подсистем Галактики.

Бюраканская астрофизическая обсерватория
Академии наук АрмССР

Поступило
3 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Гурзаян, ДАН, **113**, № 6, 1231 (1957). ² D. Evans, Mon. Not. Roy. Astr. Soc., **110**, 37 (1950). ³ H. Zanstra, W. Brandenburg, Bull. Astron. Inst. Netherl., **11**, 350 (1951). ⁴ Г. А. Гурзаян, Вопросы динамики планетарных туманностей, Ереван, 1954. ⁵ Г. А. Гурзаян, Вопросы космогонии, **6**, 1958.

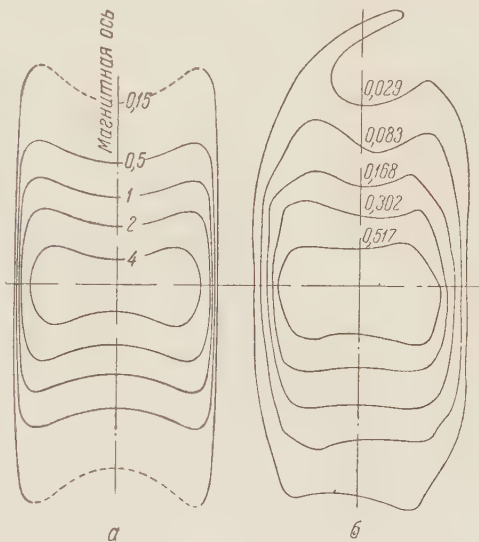


Рис. 3



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. А. ЛОГУНОВ и А. Н. ТАВХЕЛИДЗЕ

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМПЛИТУДЫ ПРОЦЕССА
С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 17 II 1958)

В настоящее время в квантовой теории поля широко используется метод дисперсионных соотношений. Хотя он и не дает полной информации о том или ином конкретном процессе, он приводит, однако, к некоторым точным соотношениям между наблюдаемыми величинами. Несмотря на то, что метод дисперсионных соотношений был предложен в ряде работ еще в 1954 г., до последнего времени в обосновании дисперсионных соотношений остался ряд неясных вопросов. Лишь в конце 1956 г. Н. Н. Боголюбову удалось преодолеть имевшиеся здесь большие трудности и построить строгий вывод дисперсионных соотношений для процессов мезонно-нуклонного рассеяния. При этом Н. Н. Боголюбову потребовалось провести глубокий анализ основных физических предпосылок вывода и доказать ряд тонких теорем из области, пограничной между теорией функций комплексных переменных и функциональным анализом. В заметке ⁽¹⁾ были рассмотрены дисперсионные соотношения для процессов с переменным числом частиц.

В настоящей заметке (на примере двойного комптон-эффекта на нуклоне) метод Н. Н. Боголюбова ⁽²⁾ применяется для доказательства этих соотношений в случае отсутствия ненаблюдаемой области энергий.

Фурье-образы запаздывающего и опережающего матричных элементов двойного комптон-эффекта можно записать в виде ⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} T_{\alpha, \omega}^{\text{ret}}(E, \mathbf{Q}, \Delta) &= - \int e^{i\mathbf{Q}x + i\Delta y} F_{\alpha, \omega}^{\text{ret}}(x, y) dx dy, \\ T_{\alpha, \omega}^{\text{adv}}(E, \mathbf{Q}, \Delta) &= \int e^{i\mathbf{Q}x + i\Delta y} F_{\alpha, \omega}^{\text{adv}}(x, y) dx dy. \end{aligned} \quad (1)$$

Согласно условию причинности, интегрирование в (1) по переменной x ведется в области

$$x_0 \geq |\mathbf{x}|, \quad x_0 > 0 \quad (2)$$

для запаздывающей амплитуды и в области

$$|x_0| \geq |\mathbf{x}|, \quad x_0 < 0 \quad (3)$$

для опережающей амплитуды. Обычно E и \mathbf{Q} связаны между собой следующим условием

$$E^2 = \mathbf{Q}^2 + m_Q^2. \quad (4)$$

Однако на этом этапе мы будем рассматривать E и \mathbf{Q} как независимые переменные, а вектора $\vec{\Delta}$ и \mathbf{p} считаются фиксированными. Функции $T_{\alpha, \omega}^{\text{ret}}$ и $T_{\alpha, \omega}^{\text{adv}}$ определены всюду на действительной оси для $|E| > E_p$ (порог процесса).

Рассмотрим функцию

$$T(E, \mathbf{Q}, \Delta) = T^{\text{ret}}(E, \mathbf{Q}, \Delta) - T^{\text{adv}}(E, \mathbf{Q}, \Delta). \quad (5)$$

Эта функция имеет следующий энергетический спектр (рис. 1)

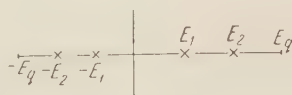


Рис. 1

где полюса $\pm E_1$ и $\pm E_2$ определяются из уравнений:

$$\begin{aligned} 4E^2(\mathbf{p}^2 + M^2) - [Q^2 + \Delta^2 + 2\mathbf{pQ}]^2 &= 0, \\ 4E^2(\mathbf{p}^2 + M^2) - [Q^2 + \mathbf{pQ}]^2 &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

а граница непрерывного спектра

$$E_q = 1/2(M + \mu - p_0). \quad (7)$$

Построим функцию $\tilde{T}(E, \mathbf{Q}, \Delta)$, обращающуюся в нуль в области $|E| < E_q$. Для этого вместо функций $F^{\text{ret}}(x, y)$ и $F^{\text{adv}}(x, y)$ введем функции $\tilde{F}^{\text{ret}}(x, y)$ и $\tilde{F}^{\text{adv}}(x, y)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{F}^{\text{ret}}(x, y) &= \left[4(\mathbf{p}^2 + M^2) \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \left[\square_x^2 + \square_y^2 + 2i \left(p_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \right]^2 \right] \left[(\mathbf{p}^2 + M^2) \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\square_x^2 + i \left(p_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \right]^2 \right] F^{\text{adv}}(x, y) \end{aligned} \quad (8)$$

или в импульсном представлении

$$\begin{aligned} \tilde{T}^{\text{adv}}(E, \mathbf{Q}, \Delta) &= [[Q^2 + \Delta^2 + 2\mathbf{pQ}]^2 - 4E^2(\mathbf{p}^2 + M^2)][Q^2 + \mathbf{pQ}]^2 - \\ &\quad - E^2(\mathbf{p}^2 + M^2)] T^{\text{adv}}(E, \mathbf{Q}, \vec{\Delta}). \end{aligned} \quad (9)$$

Полином в (9) подобран таким образом, чтобы ликвидировать δ -особенности функции $T(E, \mathbf{Q}, \Delta)$ в точках $\pm E_1, \pm E_2$. Очевидно, что

$$\tilde{T}(E, \mathbf{Q}, \Delta) = \tilde{T}^{\text{ret}}(E, \mathbf{Q}, \Delta) - \tilde{T}^{\text{adv}}(E, \mathbf{Q}, \Delta) = 0, \quad (10)$$

если $|E| < E_q$, $\text{Im } E = 0$. Введем функции $\Phi^r(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho)$ и $\Phi^a(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi^{r,a}(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \Delta, \rho) &= \mp S_{\pm} \int \tilde{F}^{r,a}(x, y) \exp [iEx_0 - i\mathbf{e}\mathbf{x} \sqrt{E^2 - E_p^2} - i\mathbf{x}\mathbf{p}\boldsymbol{\eta} + \\ &\quad + i\Delta y - \rho \mathbf{x}^2] dx dy, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\rho > 0$, $\boldsymbol{\eta} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{m_Q^2}{\mathbf{p}^2} \right)$; S_{\pm} — операция симметризации или антисимметризации по \mathbf{e} , необходимая для устранения двузначности квадратного корня $\sqrt{E^2 - E_p^2}$. Функции Φ^a, Φ^r являются аналитическими в верхней (нижней) полуплоскости энергии E соответственно. На основании (10) имеем:

$$\Phi^r(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) = \Phi^a(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) \text{ при } |E| < E_q, \quad \text{Im } E = 0. \quad (12)$$

Следовательно, существует функция $\Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho)$

$$\Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) = \begin{cases} \Phi^r(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) & \text{при } \text{Im } E > 0, \\ \Phi^a(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) & \text{при } \text{Im } E < 0, \end{cases} \quad (13)$$

налитическая во всей плоскости энергии за исключением линий разреза:

$$-\infty < \operatorname{Re} E < -E_q; \quad E_q < \operatorname{Re} E < \infty; \quad \operatorname{Im} E = 0; \quad (14)$$

при этом значения Φ на верхних берегах разрезов равны Φ^r , а на нижних Φ^a . Если функция $\Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \Delta, \rho)$ при $E \rightarrow \infty$ имеет степень роста не выше $n+8$, тогда в функции

$$(E - E_0)^{-n-9} \Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho), \quad (15)$$

где E_0 — вещественный параметр, $|E_0| < E_q$, можно применить интеграль-

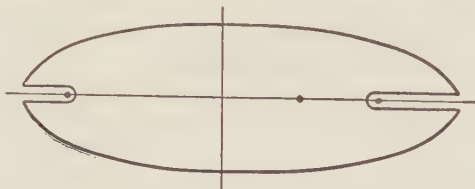


Рис. 2

ную теорему с контуром интегрирования, изображенным на рис. 2. Устанавливая радиус большой окружности к бесконечности, радиусы малых полуокружностей — к нулю, получаем

$$\begin{aligned} \Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) &= \frac{(E - E_0)^{n+2}}{2\pi i} \int_{-\infty}^{-E_q} \frac{\Phi(E' + i0, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) - \Phi(E' - i0, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho)}{(E' - E)(E' - E_0)^{n+9}} dE' + \\ &+ \frac{(E - E_0)^{n+9}}{2\pi i} \int_{E_q}^{\infty} \frac{\Phi(E' + i0, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho) - \Phi(E' - i0, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, \rho)}{(E' - E)(E' - E_0)^{n+9}} dE' = P_{n+9}(E). \end{aligned} \quad (16)$$

Следует подчеркнуть, что в рассматриваемом нами случае (отсутствует ненаблюдаемая область энергий) $E_q > E_p$ и интегрирование в (16) проводится по наблюдаемой области. Но так как функции Φ^r и Φ^a определены из наблюдаемой области и для $\rho = 0$, то мы можем в интегралах положить $\rho = 0$. При этом совершенно очевидно, что правая часть выражения (16) будет аналитической функцией во всей плоскости комплексного переменного E за исключением линий разреза (14). Но из выражения (16) следует, что при $\rho = 0$ правая часть определяет функцию $\Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}, 0)$, аналитическую во всей плоскости E за исключением линий разреза (14). Но функция $\Phi(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \Delta, 0)$ отличается от функции

$$S_{\pm} G(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}) = \begin{cases} S_{\pm} T^{\text{ret}}(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}) & \text{при } \operatorname{Im} E > 0, \\ S_{\pm} T^{\text{adv}}(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}) & \text{при } \operatorname{Im} E < 0 \end{cases} \quad (17)$$

лишь множителями, обращающимися в нуль в точках

$$E = \pm E_1, \quad E = \pm E_2. \quad (18)$$

Поэтому функция $S_{\pm} G(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta})$ будет аналитической во всей плоскости комплексного переменного E с полюсами первой степени в точках $E = \pm E_1$, $E = \pm E_2$ и с линиями разреза (14). Функция $S_{\pm} G(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta})$ имеет степень роста не выше n . Следовательно, к функции

$$(E - E_0)^{-n-1} S_{\pm} G(E, \mathbf{e}, \mathbf{p}, \vec{\Delta}) \quad (19)$$

можно применить интегральную теорему Коши с контуром интегрирования, изображенным на рис. 3.

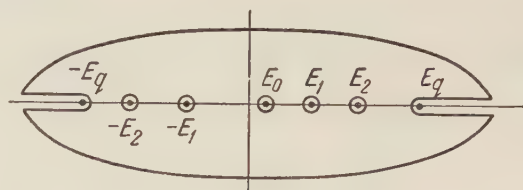


Рис. 3

Устремляя радиус большой окружности к бесконечности, а радиусы малых полуокружностей к нулю, получаем

$$S_{\pm} D_{\alpha, \omega}(E) = \frac{(E - E_0)^{n+1}}{\pi} P \int_{|E'| > E_q} dE' \frac{S_{\pm} A_{\alpha, \omega}(E')}{(E' - E)(E' - E_0)^{n+1}} + \\ + \sum_{i=1,2} \left[\left(\frac{E_0 - E}{E_0 - E_i} \right)^{n+1} \frac{S_{\pm} R_i(\mathbf{p}, \vec{\Delta}, \mathbf{e})}{E_i + E} + \left(\frac{E_0 - E}{E_0 - E_i} \right)^{n+1} \frac{S_{\pm} \Omega_i(\mathbf{p}, \vec{\Delta}, \mathbf{e})}{E_i - E} \right] + P_n(E). \quad (20)$$

При получении (20) было учтено, что

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S_{\pm} G(E + i\varepsilon) = S_{\pm} T^{\text{ret}}(E), \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S_{\pm} G(E - i\varepsilon) = S_{\pm} T^{\text{adv}}(E),$$

$$D_{\alpha, \omega}(E) = \frac{1}{2} (T_{\alpha, \omega}^{\text{ret}}(E) + T_{\alpha, \omega}^{\text{adv}}(E)),$$

$$A_{\alpha, \omega}(E) = \frac{1}{2i} (T_{\alpha, \omega}^{\text{ret}}(E) - T_{\alpha, \omega}^{\text{adv}}(E)).$$

В заключение авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценные обсуждения работы.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступило
5 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Логунов, ДАН, **120**, № 3 (1958). ² Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, М., 1957.

Я. Л. АЛЬПЕРТ, Ф. Ф. ДОБРЯКОВА, Э. Ф. ЧУДЕСЕНКО и Б. С. ШАПИРО

О РЕЗУЛЬТАТАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВНЕШНЕЙ ОБЛАСТИ ИОНОСФЕРЫ ПО НАБЛЮДЕНИЯМ ЗА РАДИОСИГНАЛАМИ ПЕРВОГО СПУТНИКА ЗЕМЛИ

(Представлено академиком В. А. Котельниковым 31 III 1958)

1. Описываются кратко результаты наблюдений за радиосигналами спутника, основанные на определении моментов времени его «радиовосхода» «радиозахода». Получены данные о распределении электронной концентрации N ионосферы выше его максимума N_m и вытекающие из них предположительные соображения о свойствах межпланетного газа.

Методика исследований состоит в следующем. Допустим, что спутник, излучающий радиоволны частоты f , проходит над точкой наблюдения выше F_m области F_2 , критическая частота которой $(2\pi)^2 f_c^2 = \omega_c^2 = \frac{4\pi e^2}{\omega^2} N_m = 3,2 \cdot 10^9 N_m$, причем $\omega > \omega_c$. Тогда целесообразно рассматривать два типа траекторий распространения волны до точки наблюдения, определяемые соотношениями $\omega_3 : \omega < 1$ и $\omega_3 : \omega \geq 1$, где ω_3 — некоторое предельное значение частоты.

Когда $\omega_3 : \omega < 1$, наблюдается следующая картина. Если $\omega_c : \omega \ll 1$, то, очевидно, распространение квазиоптическое — максимальная горизонтальная дальность r_m приема сигналов со спутника равна $R_0^{\theta_0}$ — расстоянию оптической его видимости, и траектория волны совпадает с прямой, касательной к Земле в точке наблюдения и соединяющей ее с точкой излучения ((0) на рис. 1). По мере увеличения ω_c / ω траектория волны принимает вид, изображенный на кривых (1) и (2) рис. 1. В некоторой части нижней ионосферы (область $z_0 \rightarrow z_m$) траектория волны (луч) первоначально прижимается к Земле, т. е. по мере углубления волны в ионосферу угол θ между нормалью к фронту волны и радиусом-

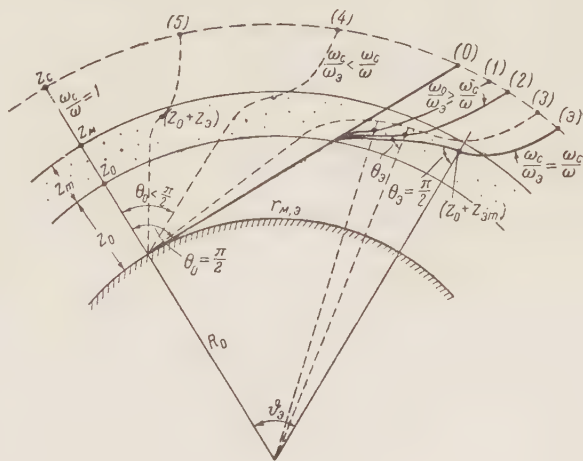


Рис. 1

вектором R , проведенным из центра Земли в соответствующую точку, увеличивается. На некоторой высоте $(z_0 + z_3)$, лежащей ниже высоты $(z_0 + z_m)$ максимума N_m , значение θ становится максимальным и затем уменьшается, что означает, что луч имеет здесь точку перегиба. Соответствующие значения $(z_0 + z_3)$ и θ_3 зависят от высоты z_0 начала слоя, его полутолщины z_m и отношения ω_c / ω . При заданных z_0 и z_m значения θ_3 и z_3 увеличиваются с увеличением ω_c / ω ; при этом увеличивается также r_m и траектория волны имеет касание в точке наблюдения ($\theta_0 = \pi/2$). Наконец, при значении $\omega = \omega_3$ угол $\theta_3 = \theta_{3m} = \pi/2$, а расстояние $r_m = r_{m\theta} = R_0 \theta_3$ соответствует наибольшему из возможных его значений при задан-

ных z_0 и z_m является экстремальным значением максимальных дальностей приема r_m (кривая (э)). Высота $(z_0 + z_m)$, на которой $\theta_3 = \pi/2$

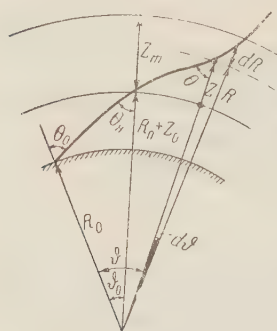


Рис. 2

как и ранее, ниже высоты максимума слоя $(z_0 + z_m)$. При $\omega_3 > \omega < \omega_c / \omega_3$, как нетрудно понять, максимальное расстояние r_m соответствует тем траекториям волны, которые также имеют в точке перегиба луча значение $\theta_3 = \pi/2$; однако в точке приема при этом уже невозможно касание и $\theta_0 < \pi/2$ (кривые (3), (4), (5) на рис. 1). С уменьшением ω высота $(z_0 + z_m)$ увеличивается и достигает высоты максимума слоя $(z_0 + z_m)$, когда $\omega_c : \omega = 1$ и $r_m = 0$, — ионосфера становится здесь непрозрачной для волн, излученных со спутника*.

Использованный в этой работе метод именно основан на определении из экспериментальных данных максимальных дальностей r_m , соответствующих радиовосходу или радиозаходу спутника, и сравнению их с рассчитанными теоретическими значениями r_m . При этом мы ограничились рассмотрением данных, когда $\omega_3 < \omega$, $\theta_3 < \pi/2$ и пригодно приближение геометрической оптики. В этом случае

$$r_m = R_0 \vartheta_0 + \int_0^{z_c - z_0} \frac{dz}{\left(1 + \frac{z_0}{R_0} + \frac{z}{R_0}\right) \sqrt{n^2(z) \left(1 + \frac{z_0}{R_0} + \frac{z}{R_0}\right)^2 - 1}}, \quad (1)$$

где все обозначения понятны из рис. 2 и $n(z)$ — коэффициент преломления.

Для расчета интеграла необходимо выбрать вид функции $n^2(z)$. В области $z_0 \rightarrow z_m$ хорошей аппроксимацией $n^2(z)$ является парабола, которую можно продолжить условно до $1,2 z_m$. Для внешней части ионосферы, где электронная концентрация падает с высотой, можно выбрать экспоненциальный закон убывания $N(z)$. В итоге (1) разбивается на два интеграла в которых, соответственно,

$$n_1^2(z) = 1 - \frac{2\omega_c^2}{\omega^2} \frac{z}{z_m} + \frac{\omega_c^2}{\omega^2} \frac{z^2}{z_m^2}; \quad n_2^2(z) = 1 - 0,96 \frac{\omega_c^2}{\omega^2} e^{-\kappa(z-1,2z_m)}. \quad (2)$$

Анализ подкоренной функции дает для определения z_3 квадратное уравнение

$$z^2 + (R_0 + z_0 - 3z_m) \frac{z}{2} + \left(\frac{z_m \omega^2}{2\omega_c^2} - R_0 - z_0\right) \frac{z_m}{2} = 0. \quad (3)$$

Совместное его решение с уравнением

$$\left(1 + \frac{z_0}{R_0} + \frac{z_{3m}}{R_0}\right) \left(1 - \frac{2\omega_3^2}{\omega^2} \frac{z_{3m}}{z_m} + \frac{\omega_c^2}{\omega_3^2} \frac{z_{3m}^2}{z_m^2}\right) = 0 \quad (4)$$

определяет ω_c / ω_3 и z_{3m} , где $\theta_3 = \pi/2$.

Интеграл (1) — эллиптического типа и рассчитывался нами численными методами с помощью машины БЭСМ для различных значений z_0 , z_m , z_c и ω_c / ω^{**} .

* Следует отметить, что в литературе при описании характера траекторий волны обычно считают, что изменение знака кривизны траектории волны происходит на всех частотах на высоте $(z_0 + z_m)$ максимума электронной концентрации. Вместе с тем это верно лишь для «плоской» Земли. При учете сферичности Земли характер траектории изменяется, причем для расчета частоты ω_3 , обычно называемой максимально применимой частотой связи, необходимо использовать другие, чем обычно, формулы (см. ниже).

** Анализ интеграла, его программирование для БЭСМ и расчеты выполнены совместно с З. А. Малиной и Е. П. Нестеровой.

При непрерывном наблюдении за радиосигналами спутника отмечались моменты времени их появления и исчезновения. По баллистическим данным для этих моментов определялись высота спутника, координаты точки на Земле, над которой он проходил и его горизонтальная дальность r_m . После этого, с помощью построенных специально для этих исследований по данным ионосферных станций синоптических карт * изолиний критических частот f_c , карт высот начала z_0 и максимума z_m области F_2 ионосферы, игравшей в этих исследованиях основную роль, определялись для каждого выбранного из результатов наблюдений момента времени значения f_c , z_0 и z_m в нижней части ионосферы. Затем из сравнения экспериментальных значений r_m с теоретическим ходом зависимости r_m от x для выбранных z_0 , z_m и f_c выбиралось значение x , которое и определяло для соответствующего момента наблюдений эффективный ход убывания электронной концентрации выше максимума N_m ионосферы.

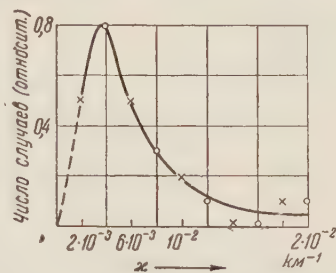


Рис. 3

2. Рассмотрены результаты приема радиосигналов спутника за 5, 6 и 7 октября в 6 пунктах. Были отобраны случаи, когда наблюдался чистый радиовосход или радиозаход спутника на частоте 40 Мгц. Кривые распределения параметров ионосферы, характеризующих эти выбранные точки, дают для этого периода наиболее часто встречающиеся значения: $z_0 \simeq 200$ км, $z_m \simeq 120$ км, $N_m \simeq 1,8 \cdot 10^8$, $z_c \simeq 600-650$ км. Моменты местного времени около спутника и широты этих точек колебались в пределах $t \simeq 07$ час. 40 мин. \div 09 час. 40 мин. и $\varphi \simeq (20 \div 45)^\circ$ с. ш.

В итоге обработки всех экспериментальных данных получена кривая распределения значений x , изображенная на рис. 3, с наиболее часто встречающимся значением $x \sim 3,5 \cdot 10^{-3}$ км $^{-1}$ в области высот $z \sim 320 \div 600$ км.

При $z \gtrsim 500-600$ км (так называемая экзосфера) температура газа не должна быть меньше температуры на более низких уровнях. Состояние ионизации здесь близко к квазистационарному (см. ниже τ_e), поэтому, допуская, что при $z > 600$ км сохраняется тот же темп убывания электронной концентрации, что и при $z \sim 320-600$ км, мы, по-видимому, должны получить преуменьшенные по сравнению с истинными значения $N(z)$. Соответствующие значения $N(z)$ при $x = 3,5 \cdot 10^{-3}$ км $^{-1}$ приводятся в табл. 1 и на рис. 4 **.

Таблица 1

z , км	200	320	400	1100	1760	2400	3050
N , эл/см 3	10^5	$1,8 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	10^5	10^4	10^3	10^2
n , см $^{-3}$	$5 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$	10^8	10^5	10^2	< 1	—
$n \simeq \frac{\tau_n}{\tau_e} N$	—	—	$5 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^3$	20	< 1

* Карты ионосферы построены Е. Е. Малишевской.

** *Примечание при корректуре.* На рис. 4 нанесены (точками) два значения N , измеренные при запуске высотной ракеты (см. газету «Правда» от 27 III 1958 г.). Следует также указать, что в вышедшей недавно работе ⁽⁵⁾ показано, что отношение общего числа электронов выше максимума слоя к числу электронов в нижней половине

слоя, т. е. $\int_{z_0+z_m}^{\infty} N dz : \int_{z_0}^{z_0+z_m} N dz \simeq 3$ и мало изменяется. Это также хорошо согласуется с нашими данными, так как для $x \sim 3,5 \cdot 10^{-3}$ это отношение порядка 3,6.

Во 2-й строке табл. 1 даны также значения плотности n нейтральных частиц, рекомендуемые в различных работах ⁽¹⁾ до высоты 400 км, а для больших высот рассчитанные в предположении, что пригодна барометрическая формула и что здесь $T \sim 2000^\circ$, а главной газовой компонентой является атомарный кислород, так что приведенная высота $H \sim 100$ км. В 3-й строке приводятся значения n , рассчитанные ниже.

Проанализируем теперь данные табл. 1.

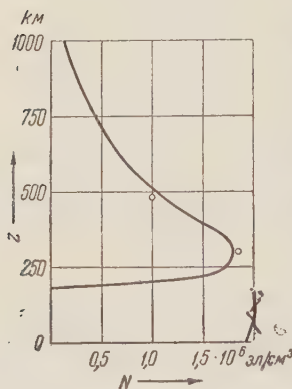


Рис. 4

Во первых, видно, что при $z \sim (2000-3000)$ км электронная концентрация при сделанных выше предположениях изменяется в пределах 10^3-10^2 эл/см³, и, естественно, в этой области такое же количество положительных ионов. Но значительные длины пробега, достигающие здесь многих тысяч километров, когда частицы удаляются от Земли, условия освещенности газа Солнцем, большие времена жизни электрона, свободный приток частиц извне и т. п. указывают на то, что здесь газовую среду вряд ли возможно рассматривать как атмосферу Земли. Поэтому можно прийти к заключению, что на этих высотах атмосфера, по-видимому, соприкасается с межпланетным газом^{*}. Во-вторых, оценим по данным электронной концентрации распределение нейтральных частиц

при $z > 400$ км. В настоящее время можно принять следующие значения потока падающего излучения Солнца S , ионизирующего область F_2 ионосферы, и коэффициента рекомбинации электронов α на различных высотах ^(3, 4):

z_m , км	S_m эрг/см ² ·сек	α_m , см ³ /сек
~ 320	$\sim 0,2$	$\sim 10^{-10}$
~ 400	$\sim 0,3$	$\sim 10^{-11}$
$z \geq 1000$	$S_\infty \sim 0,6$	$\alpha_\infty \sim 10^{-12}$

Поэтому, учитывая, что основными микропроцессами в этой области атмосферы являются фоторекомбинация и фотоионизация, получаем, что времена жизни электрона $\tau_e = (\alpha N)^{-1}$ сек. и времена между различными актами ионизации $\tau_n = (\sigma S / \varepsilon_i)^{-1}$ сек. принимают значения: $\sigma_{O_1} \sim 2 \cdot 10^{-18}$ см², $\varepsilon_{iO_1} = 13,5$ эв)

z , км	320	400	1150	1850	2450
τ_n	$5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
τ_e	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^4$	10^7	10^8	10^9

Так как в квазистационарных условиях $n/N \sim \tau_n / \tau_e$, то в итоге получаются плотности нейтральных частиц, приводимые в 3-й строке табл. 1. Эти значения n , как мы видим, превышают в 5—10 раз и более данные 2-й строки табл. 1. Можно поэтому предположить, что при $z \sim 320-400$ км значения n также больше, чем приводимые в литературе, а при $z \sim 2000-3000$ км n порядка нескольких единиц в 1 см³.

Сделанные заключения имеют фундаментальное значение для физики внешней ионосферы, что подчеркивает необходимость их дальнейшей проверки другими методами.

Поступило
12 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. К. Kallman, W. B. White, H. E. Newell, J. Geophys. Res., **61**, 513 (1956); D. Horowitz, H. E. Lascow, J. Geophys. Res., **62**, 57 (1957). ² H. Siedentopf, Zs. f. Astrophys., **32**, 19 (1953). ³ M. E. Szendrei, M. W. Elhinny, J. Atm. Terr. Phys., **9**, 118 (1956). ⁴ Я. Л. Альперт, В. А. Гинзбург, Е. Л. Фейнберг, Распространение радиоволн, 1953. ⁵ E. V. Evans, J. Atm. Terr. Phys., **11** № 3—4, 259 (1957).

* Укажем здесь, что такое значение плотности межпланетного газа получено из наблюдений поляризации зодиакального света ⁽²⁾.

А. А. АРШИНОВ и А. К. МУСИН

РАВНОВЕСНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 13 II 1958)

Известны две основные работы, в которых рассматривается равновесная ионизация частиц. Впервые Саха ⁽¹⁾, применяя к ионизации атомов методы расчета химических равновесий, получил известные формулы для концентрации электронов и константы равновесия при однократной ионизации. В работе Эйнбиндера ⁽²⁾ рассмотрена ионизация твердых частиц. Эйнбиндер, учитывая возможность образования на частицах различных положительных зарядов, составил систему уравнений, связывающих последовательную ступенчатую ионизацию частиц, и разрешил ее для случая высокой степени ионизации*.

В настоящей работе мы дадим общее решение задачи о равновесной ионизации частиц, охватывающее все случаи от многократной ионизации атомов до ионизации макроскопических частиц.

Рассмотрим систему, состоящую из электронов и однородных частиц P , которые могут иметь различные положительные или отрицательные заряды. Ионизационное равновесие в такой системе полностью определяется законом действия масс и законами сохранения заряда и массы, которые можно записать в виде

$$K_m = N_{m+1}N_e/N_m; \quad N_e = \sum mN_m; \quad N = \sum N_m; \quad -\infty < m \leq M, \quad (1)$$

где K_m — константа равновесия для процесса $P_m \rightleftharpoons P_{m+1} + e$; N_m — концентрация частиц P с зарядом m ; N_e — концентрация электронов; N — полная концентрация частиц и m — заряд частицы в единицах заряда электрона e_0 . Пределы изменения m учитывают все возможные процессы ионизации и захвата электронов в рассматриваемой системе. Верхний предел M соответствует максимальному положительному заряду и равен полному числу электронов в частице. Максимальный отрицательный заряд можно считать бесконечным, так как в принципе на одну частицу могут «налипнуть» все $M_\Sigma - M$ электронов системы.

Из выражения для K_m , как это отмечено в ⁽²⁾, вытекает рекуррентное соотношение

$$N_m = \frac{K_{m-1}}{N_e} N_{m-1} = \frac{K_{m-1}}{N_e} \frac{K_{m-2}}{N_e} N_{m-2} = \dots = N_0 \prod_{i=0}^{m-1} \frac{K_i}{N_e}, \quad (2)$$

которое позволяет написать выражение для степени ионизации N_e/N :

$$\frac{N_e}{N} = \frac{\sum_{m=-\infty}^M m \prod_{i=0}^{m-1} \frac{K_i}{N_e}}{\sum_{m=-\infty}^M \prod_{i=0}^{m-1} \frac{K_i}{N_e}}. \quad (3)$$

Уравнение (3) — общее уравнение ионизации однородных частиц.

* Эйнбиндер не учел, что, наряду с положительными, на частицах могут образовываться также и отрицательные заряды, что в корне меняет решение для низкой степени ионизации, когда Эйнбиндер предполагал справедливым лишь уравнение Саха.

Константы равновесия K_m для идеального газа имеют вид

$$K_m = 2 (q_{m+1} / q_m) (2\pi m_e kT / h^2)^{3/2} \exp [-\varphi_m / kT], \quad \varphi_m = \varphi_0 + me_0^2 / r, \quad (4)$$

где m_e — масса электрона; k и h — постоянные Больцмана и Планка; T — абсолютная температура; q_m — статистический вес частицы P_m ; φ_m — работа выхода электрона из m -кратно заряженной частицы или ее энергия ионизации. В выражении для φ_m член me_0^2 / r учитывает изменение работы выхода за счет заряда частицы m ; r — характеристический размер, совпадающий с радиусом для сферических частиц*.

Выражения (4) позволяют преобразовать произведения в (3)

$$\sum_{i=0}^{m-1} \frac{K_i}{N_e} = \left(\frac{K}{N_e} \right)^m \frac{q_m}{q_0} \exp \left[-\frac{m(m-1)}{2\sigma^2} \right], \quad (5)$$

где $K = 2 (2\pi m_e kT / h^2)^{3/2} \exp [-\varphi_0 / kT]$, $\sigma^2 = rkT / e_0^2$.

Подставляя (5) в общее уравнение (3), после преобразований получим

$$\frac{N_e}{N} = \sum_{m=-\infty}^M q_m m \exp \left[-\frac{(m-y)^2}{2\sigma^2} \right] / \sum_{m=-\infty}^M q_m \exp \left[-\frac{(m-y)^2}{2\sigma^2} \right]; \quad (6)$$

$$y = \sigma^2 \ln (K / N_e) + 1/2. \quad (7)$$

Смысл (6) можно понять, если те же преобразования провести в (2) и (5), что без учета q_m дает

$$N_m = N_0 \exp (y^2 / 2\sigma^2) \exp [- (m-y)^2 / 2\sigma^2]. \quad (8)$$

При непрерывном m и $M = \infty$ условие нормировки $N = \int_{-\infty}^{\infty} N_m dm = N_0 \sigma \sqrt{2\pi} \exp (y^2 / 2\sigma^2)$ позволяет из (8) получить закон распределения зарядов по частицам

$$N_m / N = (1 / \sigma \sqrt{2\pi}) \exp [- (m-y)^2 / 2\sigma^2], \quad (9)$$

что совпадает с плотностью распределения вероятностей по нормальному закону Гаусса. $N_m / N = f(m)$ имеет максимум при $m = y$ (y — центр распределения) и точки перегиба при $m = y \pm \sigma$. В терминах теории вероятностей среднее значение или математическое ожидание величины заряда частицы $M(m) = y$, а мера рассеяния зарядов или дисперсия $D(m) = \sigma^2$. Простой смысл имеет $\sigma = \sqrt{L(m)}$: σ есть число зарядов между средним $m = y$ и зарядом, соответствующим точке перегиба. Как показывает расчет, число частиц с зарядами от $y - \sigma$ до $y + \sigma$ составляет $\sim 0,7$ от общего числа частиц.

Заменой переменных $m - y = z$ выделим из (6) центр суммирования y

$$\frac{N_e}{N} = y + \sum_{z=-\infty}^{M-y} q_m z \exp \left[-\frac{z^2}{2\sigma^2} \right] / \sum_{z=-\infty}^{M-y} q_m \exp \left[-\frac{z^2}{2\sigma^2} \right] = y + R, \quad (10)$$

откуда видно, что вследствие дискретности m , конечности верхнего предела и присутствия статистических весов N_e / N отличается от y на величину R .

Основным фактором, определяющим отклонение N_e / N от y , является дискретность m . Конечность верхнего предела существенно сказывается лишь при приближении к полной ионизации, когда $M - y \leq \sigma$, но в этом случае в пределе решение тривиально: $N_e / N = M$. Влияние статистиче-

* Для атомов связь между φ_m и φ_0 в виде (4) справедлива приближенно в пределах каждой электронной оболочки.

ких весов проявляется в нарушении симметрии функций, стоящих под знаком сумм в (10). От этого в первом приближении можно освободиться, вводя средневзвешенные значения \bar{q}_m и сокращая их. Отсутствие q_m при $M - y = \infty$ позволяет упростить дальнейшие преобразования.

Перейдем в R от сумм к интегралам по формуле Эйлера ⁽³⁾

$$h \sum_{z=a}^b f(z) = \int_a^b f(z) dz + \frac{1}{2} h [f(a) + f(b)] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \int_a^b f(z) \cos \frac{\theta}{h} (z-a) dz, \quad (11)$$

где h — шаг суммирования и $\theta = 2\pi n$. В нашем случае $h = \Delta m = 1$, $\theta = M - y = \infty$, $a = -(M_{\Sigma} - M) - y = -\infty$. Учитывая, что интегралы в числителе и знаменателе R равны соответственно:

$$I_1 = \sigma \sqrt{2\pi} \exp(-\theta^2 \sigma^2 / 2) \sin \theta y \text{ и } I_2 = \sigma \sqrt{2\pi} + \sigma \sqrt{2\pi} \cdot 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\theta^2 \sigma^2 / 2) \cdot \cos \theta y, \text{ получим}$$

$$R = 2\pi \sigma^2 \sum_{n=1}^{\infty} n \exp[-2\pi^2 n^2 \sigma^2] \sin \theta y / \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-2\pi^2 n^2 \sigma^2) \cos \theta y \right]. \quad (12)$$

Дальнейшие точные преобразования не приводят к простому выражению для R , однако, как будет показано ниже, $|R| \leq 1/2$. Это позволяет для степени ионизации N_e/N написать два выражения: точное*

$$\frac{N_e}{N} = y - 4\pi \sigma^2 \sum_{n=1}^{\infty} n \exp[-2\pi^2 n^2 \sigma^2] \sin \theta y / \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-2\pi^2 n^2 \sigma^2) \cos \theta y \right] \quad (13)$$

и приближенное

$$N_e/N = [\sigma^2 \ln(K/N_e) + 1/2] + R, \quad |R| \leq 1/2. \quad (14)$$

Точное уравнение (13) упрощается в двух крайних случаях: при $\sigma^2 \gg 1/2\pi$ (большая дисперсия или плавное распределение зарядов по частицам) и при $\sigma^2 \ll 1/2\pi$ (резко дискретное распределение зарядов).

Рассмотрим первый случай. Для всех $\sigma^2 \gg 1/2\pi$ в R остается лишь один член с $n=1$ в числителе. При этом, поскольку $|\sin 2\pi y| \leq 1$, то $|R| \leq 4\pi \sigma^2 \exp[-2\pi^2 \sigma^2]$, откуда следует, что $|R| \leq 2e^{-\pi} \approx 0,1$ при $\sigma^2 = 1/2\pi$ и быстро уменьшается при росте σ^2 . Пренебрегая R по сравнению с $1/2$, входящей в y (7), из уравнения (13) для $\sigma^2 \gg 1/2\pi$ (практически для $\sigma^2 \gg 1/2\pi$) получим уравнение ионизации в случае большой дисперсии

$$N_e/N = \sigma^2 \ln(K/N_e) + 1/2 \quad (\sigma^2 \gg 1/2\pi). \quad (15)$$

Из (15) вытекает ряд интересных следствий. Так, представляя его в ином виде:

$$N_e = K \exp[-(N_e/N - 1/2)/\sigma^2] \quad (\sigma^2 \gg 1/2\pi), \quad (15')$$

получим

$$N_e = K = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{1/2} \exp[-\phi_0/kT] \quad \text{при } |K/N - 1/2| \ll \sigma^2, \quad (16)$$

т. е. N_e не зависит от числа частиц и их размеров, образуя как бы насыщенный электронный газ.

Сущность этого явления заключается в том, что приращение $\Delta\phi$ работы выхода за счет заряда частицы мало по сравнению со средней кинетической энергией электронов: $\Delta\phi = (N_e/N - 1/2)e_0^2/r \ll kT$.

Из (15') видно также, что при низкой степени ионизации ($N_e/N \ll 1/2$) и $\sigma^2 \gg 1/2\pi$ концентрация электронов всегда постоянна: $N_e = K$. Постоянство N_e в этом случае объясняется образованием отрицательных ионов в количествах, примерно равных количеству положительных ионов, что следует из близости центра распределения зарядов к нулю ($N_e/N = y \ll 1/2$)

* Знаменатель второго члена уравнения (13) есть третья тэта-функция Якоби $\vartheta_3(y, \sigma)$, а числитель — ее производная по y . Таким образом, (13) можно представить в виде $N_e/N = y + \sigma^2 d \ln \vartheta_3 / dy$.

и большой дисперсии зарядов при $\sigma^2 \gg 1/2\pi$. Напротив, при достаточно высокой степени ионизации $N_e/N \gg 1/2$, когда $\ln K \gg \ln N_e$, из (15) следует, что концентрация электронов линейно зависит от N и r : $N_e = N\sigma^2 \ln K$.

Второй случай ($\sigma^2 \ll 1/2\pi$), в противоположность первому, означает существенно дискретное распределение зарядов. В этом случае в суммах остаточного члена R значения соседних слагаемых близки между собой. Аппроксимируя суммы интегралами по формуле Эйлера (11) без последнего члена (формула трапеций), будем иметь

$$R = 2\pi\sigma^2 \int_0^\infty n \exp[-2\pi^2 n^2 \sigma^2] \sin \theta y \, dn \bigg/ \int_0^\infty \exp[-2\pi^2 n^2 \sigma^2] \cos \theta y \, dn = y_0, \quad (17)$$

где $|y_0| \leq 1/2$. (17) получено после интегрирования по частям в числителе с учетом того, что величину $y \geq 0$ можно представить в виде $y = k + y_0$, где $k \geq -1$ есть целое число, и, следовательно, $\sin \theta y = \sin \theta y_0$, причем всегда можно найти такое k , чтобы $-1/2 \leq y_0 \leq +1/2$.

Аналитическое выражение для R дается формулой $R = \sigma^2 d \ln \mathfrak{D}_3/dy$, для которой имеются таблицы. Однако в случае малой дисперсии ($\sigma^2 \ll 1/2\pi$), когда ионизационное равновесие определяется одной реакцией ионизации $\bar{P}_m \rightleftharpoons \bar{P}_{m+1} + e$, где $\bar{m} \leq y \leq \bar{m} + 1$, записывая исходную систему (1) для $\bar{m} = \bar{m}$ в виде

$$K_{\bar{m}} = N_{\bar{m}+1} N_e / N_{\bar{m}}; \quad N_e = \bar{m} N_{\bar{m}} + (\bar{m} + 1) N_{\bar{m}+1}; \quad N = N_{\bar{m}} + N_{\bar{m}+1}, \quad (18)$$

непосредственно приходим к уравнению ионизации для малой дисперсии

$$K_{\bar{m}} = \frac{(N_e - \bar{m}N) N_e}{N(\bar{m} + 1) - N_e} = 2 \frac{q_{\bar{m}+1}}{q_{\bar{m}}} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\varphi_{\bar{m}}}{kT} \right] \quad (\sigma^2 \ll \frac{1}{2\pi}). \quad (19)$$

Практически эта формула применима уже при $\sigma^2 \leq 1/2\pi$. Действительно, из (9) видно, что отношение концентраций частиц, определяющих ионизацию, к концентрациям частиц с другими зарядами $N_y/N_{y \pm 1} \approx e^{1/2\sigma^2} = e^\pi \approx 23$ при $\sigma^2 = 1/2\pi$. Важно отметить, что в (19) входит потенциал ионизации лишь для определяющей реакции, и, следовательно, связь между $\varphi_{\bar{m}}$ и φ_0 несущественна. Поэтому выражение для σ^2 с учетом (4) в этом случае лучше записать в виде $\sigma^2 = rkT/e_0^2 = \bar{m}kT/(\varphi_{\bar{m}} - \varphi_0)$, что удобно для атомов, к которым в основном и приложимо уравнение (19).

Выведенные в этой работе уравнения позволяют получить ранее известные формулы. Из (19) при $m = 0$ (однократная ионизация) получаем

$$K_0 = N_e^2 / (N - N_e) = 2 (q_1/q_0) (2\pi m_e kT/h^2)^{1/2} \exp[-\varphi_0/kT] \quad (\sigma^2 \leq 1/2\pi), \quad (20)$$

что представляет собой уравнение Саха (1).

Из приближенного уравнения (14) следует, что при высокой степени ионизации, независимо от величины σ^2 ,

$$N_e/N = \sigma^2 \ln(K/N_e) + 1/2 \quad (N_e/N \gg 1/2). \quad (21)$$

Эта формула была получена Эйнбиндером (2) для $N_e/N \gg 1$. Аналогичное уравнение (без $1/2$) в виде $N_e = K \exp \left[-\frac{N_e}{N} \frac{e_0^2}{rkT} \right]$ было написано Сагденом и Трашем (4) в предположении, что все частицы имеют одинаковый заряд, а также получено нами (5) из решения кинетической задачи о термоэмиссии электронов при том же предположении.

В заключение выражаю благодарность Ю. С. Саясову за ценное обсуждение работы,

Поступило
4 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. N. Saha, Phil. Mag., **40**, 472 (1920). ² H. Einbinder, J. Chem. Phys., **26**, 948 (1957). ³ А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, М., 1950. ⁴ T. M. Sugden, B. A. Thrush, Nature, **168**, 703 (1951). ⁵ А. А. Аршинов, А. К. Мусин, ДАН, **118**, № 3 (1958).

Ю. В. ВОРОБЬЕВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭМИССИОННОГО МИКРОСКОПА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО ЗЕРКАЛА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 7 III 1958)

Разрешающая способность эмиссионного микроскопа, как известно, пропорциональна напряженности электрического поля на катоде иммерсионного объектива микроскопа. Разряд, возникающий между электродами объектива при напряженностях поля свыше 10—15 кв/мм, практически ограничивает разрешающую способность, которая в существующих эмиссионных микроскопах достигает нескольких сотен ангстрем. Использование малых апертурных диафрагм позволило, правда, несколько повысить разрешающую способность, однако она все еще остается примерно на порядок ниже разрешающей способности электронных микроскопов проекционного типа.

В настоящей работе мы покажем, что с помощью электронного зеркала, используемого как фильтр, можно значительно повысить разрешающую способность эмиссионного микроскопа.

Рассмотрим эмиссионный электронный микроскоп, в котором после проекционной линзы установлено перпендикулярно к оси плоское электронное зеркало, отбрасывающее изображение на экран. Оптическая схема такого типа прибора представлена на рис. 1, где k — катод, o — объектив, p — проектив, z — зеркало и $э$ — экран.

При расчете разрешающей способности мы ограничимся случаем термокатода. Пусть dN — количество электронов, которое в единицу времени исходит из элемента катода df_0 , находящегося на оси симметрии системы. Пусть, далее, разброс этих электронов по энергиям и по направлениям будет равен соответственно $d\varepsilon$ и $d\alpha$. Тогда, по закону Максвелла — Больцмана, имеем

$$dN = Ce^{-\varepsilon/V_T} \varepsilon d\varepsilon \sin 2\alpha d\alpha, \quad (1)$$

где ε — начальная энергия электронов; α — начальный наклон траекторий к оси; $V_T = \frac{kT}{e} = \frac{T}{11600^\circ \text{ в}}$; T — температура катода.

Допустим, что электронный пучок, проходящий в угле $d\alpha$, пронизывает элемент $df = 2\pi r dr$ плоскости изображения. Через эту площадку в единицу времени поступает $dN = dj_z 2\pi r dr$ электронов; j_z — плотность тока.

Так как на электронное зеркало падают электроны после прохождения объектива и проекционной линзы, то электронные пучки имеют очень малую апертуру, поэтому собственными aberrациями электронного зеркала можно пренебречь.

Радиус кружка рассеяния для эмиссионной системы в плоскости изображения частиц с нулевой энергией имеет вид ⁽¹⁾

$$r \approx - \frac{\varepsilon}{E} \sin 2\alpha \cdot m,$$

откуда, по закону сохранения числа частиц, получаем

$$dj_z = C' \frac{e^{-\varepsilon/V_T} d\varepsilon}{\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{E^2} m^2 - r^2}}, \quad r \leq \frac{\varepsilon}{E} |m|;$$

$$dj_z = 0, \quad r > \frac{\varepsilon}{E} |m|.$$

Если к поверхности зеркала приложен потенциал V_0 относительно катода, то в формировании изображения будут участвовать лишь электроны,

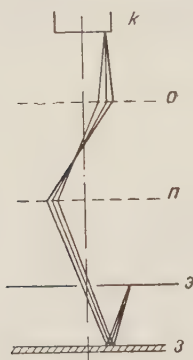


Рис. 1

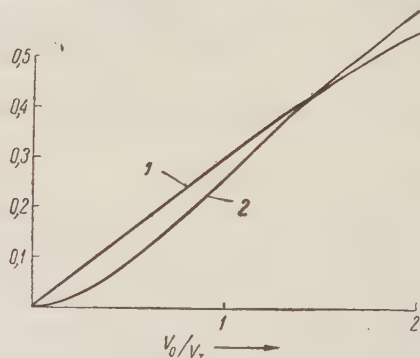


Рис. 2

у которых начальная энергия $\varepsilon < V_0$. Поэтому на кружок радиуса r в плоскости изображения от элемента df_0 на катоде будет падать ток

$$I(r) = 2\pi \int_0^{V_0} \int_0^r dj_z dr d\varepsilon = C'' \left\{ 1 + \left(1 + \frac{V_0}{V_T} \right) e^{-V_0/V_T} - \int_{\varphi_0/V_T}^{V_0/V_T} e^{-u} \sqrt{u^2 - \frac{\varphi_0^2}{V_T^2}} du \right\},$$

где

$$\varphi_0 = rE/|m|.$$

Если теперь принять за разрешаемый отрезок $\Delta r(V_0)$ — радиус кружка, на который падает 80% интенсивности, то расчет дает представленную на рис. 2 зависимость разрешающей способности от потенциала зеркала V_0 .

Кривая 1 дает отношение $\Delta r(V_0)/\Delta r_\infty$, а кривая 2 — отношение $I(V_0)/I_\infty$. Через Δr_∞ и I_∞ обозначены соответственно разрешаемый отрезок и плотность тока на экране при отсутствии зеркала.

Из этих графиков следует, например, что при плотности тока на катоде порядка 1 а/см² и увеличении в 30 000 изображение остается еще видимым на экране, когда $V_0 = 0,5V_T$, при этом разрешающая способность микроскопа возрастает примерно в 7 раз.

Поступило
26 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Воробьев, ЖТФ, 26, в. 10, 2269 (1956).

Е. КОНДОРСКИЙ и М. РОСЕНБЕРГ

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭРЦИТИВНОЙ
СИЛЫ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ
В ТОНКИХ ОБРАЗЦАХ**

(Представлено академиком И. К. Кикоиным 15 X 1957)

Уменьшение толщины образцов магнитномягких веществ сопровождается общим ухудшением их магнитных свойств. Признаком ухудшения магнитных свойств может служить наблюдаемое возрастание коэрцитивной силы. В работах (¹⁻³) исследовалась зависимость коэрцитивной силы от толщины листа магнитномягких материалов и было обнаружено закономерное возрастание коэрцитивной силы с уменьшением толщины, начиная с некоторого «критического» значения. Такое возрастание коэрцитивной силы объяснялось тем, что при уменьшении толщины образцов изменяется магнитная структура ферромагнетика и возрастает роль замыкающих доменов (²), но были высказаны предположения, что ухудшение магнитных свойств с уменьшением толщины образцов вызывается также и другими причинами: 1) возрастающим влиянием поверхностного слоя, обладающего худшими свойствами, чем материал в целом, и 2) тем, что в процессе отжига в вакууме или в атмосфере нейтрального газа в тонкие образцы проникает большее количество газовых примесей из окружающей среды (которая никогда не бывает идеальной), чем в толстые (³).

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы выяснить, изменяется ли характер температурной зависимости коэрцитивной силы с изменением толщины листа, в частности, изменяется ли характер температурной зависимости коэрцитивной силы при переходе к толщинам, при которых наблюдается увеличение коэрцитивной силы. Можно было ожидать, что если увеличение коэрцитивной силы вызывается изменением соотношения между поперечником домена и толщиной листа, характер температурной зависимости коэрцитивной силы при переходе от толстых образцов к тонким будет изменяться. Известно, что исследование температурной зависимости коэрцитивной силы и сравнение с температурным ходом величин K , λ_s и I_s позволяет судить о магнитной структуре и о характере механизма гистерезиса в ферромагнитных материалах.

Мы исследовали температурную зависимость коэрцитивной силы сильно наклепанных и отожженных тонколистных образцов никеля и бинарных железо-никелевых сплавов с 85; 78 и 50 % никеля. Измерения проводились в соленоиде, в разомкнутой цепи, на баллистической установке. Коэрцитивная сила определялась методом выдергивания образца из баллистической катушки, что обеспечивало получение этой величины с погрешностью не более 3%. Температурный интервал измерений от —196 до 300°. Толщина d прокатанных листовых материалов: 0,35; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 мм. Размеры образцов: $160 \times 4 \times d$ мм. Термическая обработка для никеля и сплава с 50 % Ni состояла из 4-часового отжига при 1100° и последующего медленного охлаждения. Термическая обработка образцов сплавов с 85 до 78 % Ni состояла из такого же отжига с медленным охлаждением до 600° и последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры.

Измерения образцов, прошедших только прокатку, подтвердили наши предположения о том, что возможное влияние толщины в этом случае маскируется значительным увеличением коэрцитивной силы, вызванным внутренними напряжениями, полученными при механической обработке: никакой закономерной зависимости величины коэрцитивной силы от толщины у этих образцов обнаружено не было.

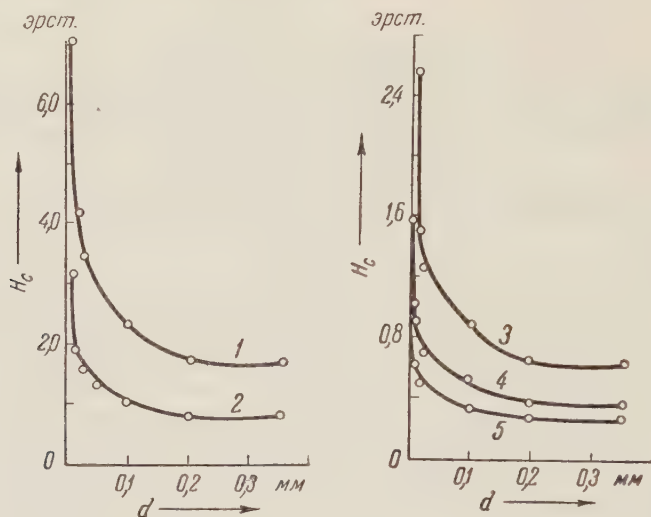


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы отожженного никеля от толщины образца при различных температурах; 1 — при -196° ; 2 — при $+20^{\circ}$; 3 — при $+100^{\circ}$; 4 — при $+200^{\circ}$; 5 — при $+300^{\circ}$

Температурная зависимость коэрцитивной силы у образцов, прошедших только прокатку, при всех толщинах оказалась приблизительно одинаковой. Так, для образцов никеля и сплава с 78% Ni при всех толщинах в интервале от комнатной температуры до точек Кюри коэрцитивная сила оказалась пропорциональной $\sqrt{\theta - T}$, где θ — температура Кюри.

Таким образом, наши данные вместе с выводом Доринга ⁽⁴⁾ о том, что значения магнитострикций λ_s никеля пропорциональны I_s^2 , позволяют сделать заключение, что у образцов никеля, прошедших практику, $H_c \sim \sim \lambda_s / I_s$ в той области температур, где $I_s \sim \sqrt{\theta - T}$ (последнее соотношение, как известно, всегда справедливо в некоторой области температур ниже точки Кюри). Не имея данных о температурной зависимости магнитострикций железо-никелевых сплавов, мы могли подсчитать значения λ_s / I_s интересующих нас составов лишь для комнатных температур. Сопоставление этих значений с соответствующими значениями H_c для образцов с различным содержанием никеля, прошедших практику, показало, что имеет место

$$H_{c100} : H_{c85} : H_{c78} : H_{c50} = \left(\frac{\lambda_s}{I_s} \right)_{100} : \left(\frac{\lambda_s}{I_s} \right)_{85} : \left(\frac{\lambda_s}{I_s} \right)_{78} : \left(\frac{\lambda_s}{I_s} \right)_{50}, \quad (1)$$

где индексы обозначают процентное содержание никеля в образцах. (1) показывает, что пропорциональность $H_c \sim \lambda_s / I_s$ имела место и для образцов сплавов. Существование подобной пропорциональности для образцов, обладающих выше комнатной температуры относительно малыми значениями константы магнитной анизотропии, согласуется с выводами теории Нееля ⁽⁵⁾ для случая, когда $\lambda_s \sigma \gg K$, где σ — среднее значение внутренних напряжений.

После отжига образцов, предварительно прошедших прокатку, наблюдается закономерная зависимость коэрцитивной силы образцов всех составов от толщины листа. На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости H_c от толщины при различных температурах для образцов никеля и сплава с 50 % Ni. При уменьшении толщины от 0,35 до 0,1 мм, коэрцитивная сила изменяется незначительно (на 16—25 %), дальнейшее утоньшение

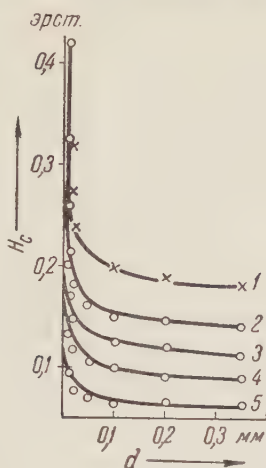


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы сплава с 50% Ni от толщины образца при различных температурах. 1 — при -196° ; 2 — при $+20^{\circ}$; 3 — при $+100^{\circ}$; 4 — при $+200^{\circ}$; 5 — при $+300^{\circ}$

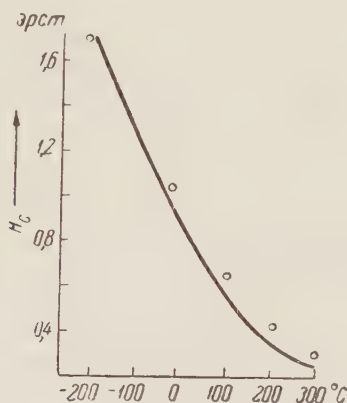


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы отожженного никеля от температуры. Кривая — вычислена по формуле (2); точки — измеренные значения

листа приводит к более сильному ее возрастанию. Ниже некоторого определенного значения толщины (критической) наблюдается резкий рост коэрцитивной силы. Критическая толщина больше у никеля и сплава с 50 % Ni, чем у сплава с 85 и 78 % Ni. Температурная зависимость коэрцитивной силы образцов различной толщины от 0,1 до 0,005 мм, прошедших отжиг после прокатки, приблизительно одинакова. У образца сплава с 78 % Ni характер температурной зависимости H_c после отжига почти не изменился, что связано, по-видимому, с малым значением константы анизотропии для этого состава.

Температурная зависимость H_c у образца никеля после отжига оказалась иной. В интервале температур от -196 до 300° она, как показали наши измерения, удовлетворительно описывается формулой:

$$H_c = a \frac{\sqrt{k}}{I_s} + b \frac{\lambda_s}{I_s}, \quad (2)$$

где a и b постоянные, зависящие от толщины листа и способа термической обработки.

На рис. 3 представлена кривая, вычисленная по формуле (2) при $a = 1,23$ и $b = 5 \cdot 10^6$ и нанесены точки, представляющие измеренные значения H_c для образца никеля с толщиной $d = 0,3$ мм. K и I_s входят в первый член формулы (2) в тех же степенях, как они входят в формулы для H_c , вытекающие из теории включений (⁶⁻⁸) и теорий, связывающих H_c с задержками в росте зародышей (⁷⁻⁹).

Основываясь на полученных результатах, можно сделать некоторые выводы о причинах наблюдаемого в отожженных образцах роста коэрци-

тивной силы с уменьшением толщины. Я. С. Шур и В. А. Зайкова показали, что резкое увеличение коэрцитивной силы в тонких листах трансформаторной стали (материал с относительно большой константой магнитной анизотропии) начинается, когда линейные размеры доменов становятся соизмеримыми с толщиной листа. В этом случае относительно больших значений констант магнитной анизотропии, если оси легкого намагничивания не лежат в плоскости листа, магнитные моменты доменов при $I < I_s$ также не будут лежать в этой плоскости. В тонких листах это приводит к появлению на поверхности листа магнитных зарядов и в конечном итоге к задержке процесса перемагничивания и росту коэрцитивной силы.

В образцах с относительно малой константой магнитной анизотропии магнитные моменты доменов легче ориентируются в плоскости листа. В этом случае основной причиной, вызывающей задержки процесса намагничивания в тонких листах, будет, как и в толстых, неоднородность структуры вещества. Однако в тонких листах примеси, проникающие из газовой среды во время отжига, могут при прочих равных условиях оказаться в большем количестве. Примеры, когда это обстоятельство является причиной роста коэрцитивной силы в тонких листах, приведены в (3).

В настоящей работе изучались сплавы того же типа, что и в (3), т. е. сплавы с относительно малой константой анизотропии, поэтому во всех случаях, за исключением никеля, при низких температурах следовало ожидать, что разница между коэрцитивной силой в тонких и толстых листах обусловлена главным образом технологическими причинами. Наблюдение в наших образцах одинаковой температурной зависимости H_c для всех толщин (от 0,1 до 0,005 мм) подтверждает это предположение.

Полученные в данном исследовании результаты позволяют, таким образом, утверждать, что увеличение H_c при уменьшении толщины листа до 0,005 мм в материалах с относительно малыми значениями константы анизотропии обусловлено в основном влиянием примесей, проникающих в листы в процессе обработки, и, следовательно, в этих материалах при улучшении условий обработки возможно получение более высоких значений магнитной проницаемости и понижение коэрцитивной силы. «Непоправимое» ухудшение магнитных свойств, связанное с влиянием доменной структуры в материалах, подобных пермаллою, с низким значением константы анизотропии, наступает при толщинах, меньших 0,005 мм.

Московский государственный университет]
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Меськин, Ферромагнитные сплавы, М., 1937; J. Erelboin, J. Phys. Radium, **12**, 3, 361 (1951); M. F. Littman, Electr. Eng., **71**, 9, 792 (1952). ² В. А. Зайкова, Я. С. Шур, ДАН, **94**, 663 (1954). ³ Е. И. Гурвич, Е. Кондорский, ДАН, **104**, 530 (1955). ⁴ W. Döring, Zs. Phys., **103**, 560 (1936). ⁵ L. Néel, Ann. Univ. Grenoble, **22**, 299 (1946). ⁶ M. Kersten, Grundlagen einer Theorie der Koerzitivkraft, Leipzig, 1943. ⁷ Е. Кондорский, ЖЭТФ, **10**, 420 (1940); ДАН, **68**, 37 (1949). ⁸ L. Néel, Cahiers Phys., № 25, 21 (1944). ⁹ J. B. Goodenough, Phys. Rev., **95**, 917 (1954).

В. И. ЛИХТМАН, Л. А. КОЧАНОВА и Л. С. БРЮХАНОВА

О ХРУПКОМ РАЗРУШЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 31 I 1958)

Одной из основных проблем физико-химической механики, развиваемой П. А. Ребиндером и его сотрудниками, является проблема воздействия температуры, характера напряженного состояния и активной внешней среды на механические свойства металлов ⁽¹⁾.

В проводимых нами исследованиях влияния легкоплавких металлических расплавов на механические свойства более тугоплавких металлов были обнаружены весьма значительные адсорбционные эффекты снижения прочности и пластичности ⁽²⁾. Аналогичные результаты были получены также в имеющих большое значение работах ^(3, 4).

Изучение закономерностей адсорбционного снижения прочности и пластичности монокристаллов цинка, покрытых тончайшей пленкой жидкого олова, показало, что эти эффекты вполне обратимы и не связаны с действием расплава по границам зерен ⁽²⁾, как это предполагалось многими авторами ⁽⁵⁻⁷⁾.

В работе ⁽⁸⁾ было установлено, что ртуть, так же как и олово, ведет себя по отношению к монокристаллам цинка как весьма сильное поверхностно-активное вещество, резко снижая их прочность и, особенно, пластичность.

Так как расплавленные металлы сильно снижают прочность и пластичность более тугоплавких металлов, переводя их в хрупкое состояние, возникает необходимость сравнительного изучения закономерностей деформации и разрушения металлов в сильно поверхностно-активных расплавах и аналогичными закономерностями для этих же металлов в хрупком состоянии, но в неактивных средах.

Такое сопоставление свойств было проведено нами в данной работе на монокристаллах цинка с использованием ртути в качестве поверхностно-активного вещества и жидкого азота, в качестве охрупчающей, но неактивной среды.

Монокристаллические образцы готовились из чистого цинка (99.99 %) методом зонной кристаллизации, разработанным в нашей лаборатории ⁽⁹⁾. Изучение закономерностей хрупкого разрушения монокристаллов цинка с различной исходной ориентацией плоскости базиса относительно оси проволоки ($13^\circ \leq \chi_0 \leq 80^\circ$) проводилось путем одноосного растяжения с постоянной скоростью удлинения ($\sim 12\%$ мин⁻¹) образцов в неактивной и поверхностно-активной средах.

На рис. 1 представлены результаты опытов с монокристаллами цинка при температуре жидкого азота. Из этого рисунка следует, что величина пластического сдвига, предшествующего разрушению, тем больше, чем меньше χ_0 . Вместе с тем, нормальные напряжения отрыва в плоскости базиса (плоскости скольжения) резко падают с уменьшением начального угла ориентации χ_0 этой плоскости или, что то же самое, с увеличением пластического сдвига, предшествующего отрыву. Наоборот, величина

скалывающих напряжений возрастает с ростом этой деформации, что связано с упрочнением сдвига.

Для правильного понимания этих закономерностей следует указать, что кристаллографические условия деформации монокристаллов цинка в сочетании с законом независимости критического скалывающего напряжения от угла ориентации плоскости базиса приводят к тому, что при ма-

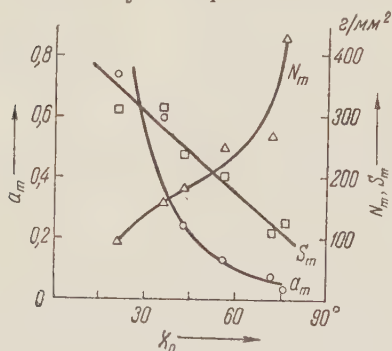


Рис. 1. Зависимость предельного пластического сдвига (a_m), разрывных нормальных (N_m) и скалывающих (S_m) напряжений от начального угла ориентации плоскости базиса (χ_0) монокристаллов цинка при -196°

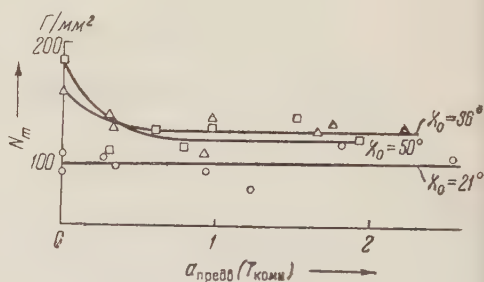


Рис. 2. Падение нормальных напряжений отрыва по плоскости базиса N_m для монокристаллов цинка, разорванных при -196° , с ростом предварительной деформации при 20°

лых χ_0 нормальные напряжения на плоскость базиса сравнительно малы, тогда как при больших χ_0 эти напряжения значительно возрастают.

Таким образом, хрупкий отрыв по плоскости базиса облегчается предшествующим сдвигом по этой плоскости. В области сравнительно высоких нормальных напряжений на плоскость базиса (большие χ_0) достаточно уже небольшого сдвига по этой плоскости, чтобы произошел хрупкий отрыв, тогда как с понижением нормальных напряжений величина сдвиговой деформации, предшествующей отрыву, непрерывно возрастает.

Из полученных экспериментальных данных следует, что так называемый закон Зонке о постоянстве разрывных нормальных напряжений не действителен для монокристаллов цинка, находящихся в хрупком состоянии. Из полученных данных следует также, что пластический сдвиг приводит к возникновению дефектов в структуре кристалла, являющихся зародышами разрушения. Эти дефекты структуры уже на ранних стадиях своего развития приводят к хрупкому отрыву по плоскости скольжения (плоскости базиса) при больших χ_0 . При малых же χ_0 развитие дефектов до критической величины, соответствующей данному уровню нормальных напряжений, достигает при большей величине пластического сдвига.

В связи с этим следует указать, что эффект «упрочнения при разрыве», указанный Поляни⁽¹⁰⁾ и получивший довольно широкое распространение⁽¹¹⁻¹³⁾, в наших опытах на монокристаллах цинка не был обнаружен. На рис. 2 изображена зависимость нормальных напряжений отрыва по плоскости базиса для монокристаллов цинка, разорванных при -196° , от предварительной деформации этих монокристаллов при комнатной температуре. Как видно из этого рисунка, величина нормального напряжения отрыва по плоскости базиса падает с ростом предварительной деформации, т. е. подчиняется той же закономерности, что и при растяжении в жидком азоте. Отсюда следует, что скольжение по плоскости базиса в монокристаллах цинка при комнатной температуре не приводит к упрочнению разрыва, а наоборот, снижает уровень нормальных напряжений отрыва по этой плоскости. Отсутствие же хрупкого отрыва по плоскости базиса при комнатной температуре в тех случаях, когда нормальные напряжения на эту плоскость превышают ее хрупкую прочность, следует объяснять тем, что

в этих температурных условиях кристаллу энергетически более выгодно продолжать скольжение, чем рваться. Дислокационный критерий перехода от пластичности к хрупкости, разработанный Е. Д. Щукиным⁽¹⁴⁾, определяет температурную границу этого перехода, которая для монокристаллов цинка лежит около 200°K.

Закономерности хрупкого разрушения монокристаллов цинка при низких температурах полностью воспроизводятся и в том случае, когда пере-

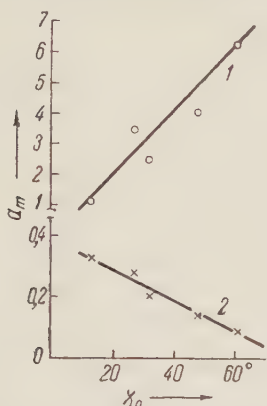


Рис. 3. Зависимость предельного пластического сдвига (a_m) неамальгмированных (1) и амальгмированных (2) монокристаллов цинка от начальной ориентации плоскости базиса (χ_0) при 20°

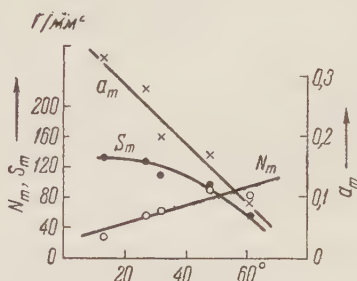


Рис. 4. Зависимость предельной величины сдвига (a_m), разрывных нормальных (N_m) и скалывающих (S_m) напряжений от начальной ориентации плоскости базиса (χ_0) амальгмированных монокристаллов цинка при 20°

ход в хрупкое состояние достигается не понижением температуры, а действием сильной поверхностно-активной среды — ртути, в которой происходит деформация кристаллов. Ртуть наносилась на поверхность монокристаллов цинка тонким слоем (толщиной $\sim 5\mu$) путем погружения кристаллов в насыщенный раствор азотнокислой ртути (окисной) с выдержкой в растворе около 1 мин.

На рис. 3 дана зависимость предельного пластического сдвига a_m , предшествующего разрушению неамальгмированных и амальгмированных кристаллов, от начальной ориентации χ_0 плоскости базиса. Тогда как в отсутствие ртути этот предельный сдвиг растет с возрастанием χ_0 , т. е. при более поперечном расположении базиса кристаллы оказываются более пластичными, амальгмированные образцы обнаруживают прямо противоположную закономерность. Столь радикальное изменение характера зависимости a_m (χ_0) под действием ртути связано с переходом монокристаллов цинка в присутствии ртути из пластичного в хрупкое состояние и с появлением в результате этого новых закономерностей деформации и разрушения.

Действительно, как видно из рис. 4, зависимость предельной величины сдвига, нормальных и скалывающих напряжений в момент разрыва от ориентации плоскости базиса вполне аналогична подобной же зависимости для монокристаллов цинка при низких температурах (рис. 1). Существенное различие, однако, между этими хрупкими состояниями заключается в том, что в поверхностно-активной среде — ртути резко (в 3—5 раз) снижается хрупкая прочность монокристаллов (величина нормальных напряжений отрыва), тогда как величина напряжений сдвига практически не меняется.

Следовательно, ртуть, как поверхностно-активное вещество, вызывает хрупкое состояние в монокристаллах цинка, характеризующееся теми же

общими закономерностями деформации и разрушения, что и хрупкость, вызванная понижением температуры в отсутствие поверхностно-активных веществ. Резкое снижение нормальных напряжений отрыва в присутствии ртути определяется значительным снижением межфазного поверхностного натяжения на границе насыщенный раствор цинка в ртути — цинк. Образующиеся в процессе деформации дефекты структуры — микротрещинки быстро заполняются ртутью механизмом двухмерной миграции и тем самым значительно облегчается их дальнейшее развитие вплоть до хрупкого разрушения под действием даже малых нормальных напряжений. Высокая подвижность атомов ртути, позволяющая им достаточно быстро проникать внутрь образующихся микротрещин, является необходимым условием наблюдения эффекта снижения прочности и пластичности. При низких температурах, когда атомы ртути лишены подвижности, наблюдается возрастание хрупкой прочности монокристаллов цинка, покрытых ртутной пленкой, что связано либо с легированием цинка ртутью, либо с затруднением сдвига и разрушения, приносимого самой пленкой.

Как известно, при неблагоприятном расположении плоскости базиса хрупкий отрыв в монокристаллах цинка при низких температурах

Таблица 1

Влияние предварительного растяжения монокристаллов цинка при 20° на нормальные напряжения отрыва по плоскости призмы

Предварительное растяжение ε при 20° (%)	Нормальное напряжение отрыва N_m для монокристал- лов цинка (кг/м^2)	
	неамальгами- гованный (при — 185°)	амальгами- гованный (при 20°)
0	1,8	0,8
50	2,6	2,0
150	4,8	4,2
300	7,6	5,2
450	9,6	5,4

сдвига латентных плоскостей скольжения, которое может быть даже более значительным, чем упрочнение действующей системы скольжения.

В табл. 1 приведены эти данные для неамальгамированных и амальгамированных образцов.

Из данных табл. 1 следует, что в присутствии ртути хрупкий отрыв по плоскости призмы (при комнатной температуре) также облегчается, причем эффект упрочнения разрыва, вызванный предварительным растяжением по плоскости базиса, значительно снижается после амальгамирования.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА¹

- ¹ П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР, **10**, 32 (1957). В. И. Лихтман, там же **9**, 8 (1956).
- ² П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН **111**, 1278 (1956).
- ³ С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, С. И. Ратнер, ЖТФ **24**, 1455 (1954); С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, ДАН, **110**, 1018 (1956).
- ⁴ Я. М. Потак, И. М. Щеглаков, ЖТФ, **25**, 897 (1955).
- ⁵ L. Ewijk, J. Inst. Met., **56**, 241 (1935).
- ⁶ G. Austin, J. Inst. Met., **58**, 173 (1936).
- ⁷ C. Smith, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **175**, 15 (1948).
- ⁸ В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, 769 (1957).
- ⁹ В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **67**, 93 (1949).
- ¹⁰ M. Polanyi, Zs. Electrochem., **28**, 16 (1922).
- ¹¹ G. Masing, M. Polanyi, Erg. Exact. Naturwiss., **2**, 177 (1923).
- ¹² A. Deruyfftere, G. Greenough, J. Inst. Met., **84**, 337 (1955—1956).
- ¹³ Е. Шмид, В. Боас, Пластичность кристаллов в особенности металлических, 1938.
- ¹⁴ Е. Д. Шукин, ДАН, **118**, 1105 (1958).
- ¹⁵ E. Schmid, Zs. Phys., **32**, 918 (1925).

Р. В. ОЗМИДОВ

О РАСЧЕТЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ ДИФфуЗИИ ПЯТЕН ПРИМЕСИ В МОРЕ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 8 III 1958)

Применяемые в океанографии методы расчета горизонтальной турбулентной диффузии пятен примеси в море несовершенны. Основным недостатком таких расчетов является предположение о постоянстве коэффициента горизонтальной турбулентной диффузии в уравнении, описывающем диффузию пятна ⁽¹⁾. Согласно же имеющимся исследованиям ^(2, 3) коэффициент диффузии в турбулентном потоке существенно зависит от масштаба явления и описывается законом «степени $4/3$ »:

$$K = cl^{4/3}, \quad (1)$$

где l — масштаб явления, c — некоторая постоянная.

Таким образом, расчет горизонтальной турбулентной диффузии пятна примеси в море с постоянным коэффициентом диффузии может дать лишь первое, грубое приближение реально происходящего процесса. В действительности же, когда пятно имеет небольшие размеры, оно диффундирует медленно, и лишь по мере увеличения пятна возрастает и скорость его диффузии.

Зависимость коэффициента турбулентной диффузии от времени диффузии дается известной формулой Тейлора ⁽⁴⁾. Однако сложная функциональная зависимость коэффициента диффузии от трудноизмеримых характеристик турбулентности (коэффициента корреляции Лагранжа) позволяет лишь в отдельных случаях оценивать дисперсию пятна как функцию времени. Применять же коэффициент диффузии, задаваемый формулой Тейлора, для расчетов распределения концентрации примеси в диффундирующем пятне не представляется возможным ввиду возникающих математических трудностей.

Опыты, проведенные Ричардсоном и Стоммелем ^(5, 6), а также автором ⁽⁷⁾, показали, что коэффициент диффузии частиц на поверхности воды достаточно точно описывается законом «степени $4/3$ ». Следовательно, можно утверждать, что периферийные зоны пятна примеси, наиболее удаленные друг от друга, «растаскиваются» турбулентными вихрями значительно быстрее центральных частей пятна.

Изложенные соображения наводят на мысль, что наиболее естественно записать уравнение горизонтальной турбулентной диффузии пятна примеси в море в виде

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(c \sqrt{x^2 + y^2}^{4/3} \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(c \sqrt{x^2 + y^2}^{4/3} \frac{\partial q}{\partial y} \right), \quad (2)$$

где q — концентрация диффундирующей примеси; x и y — декартовы координаты точки наблюдения (с началом системы в центре пятна); c — постоянная в законе «степени $4/3$ », близкая к $0,01 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ^(7, 8).

Следует заметить, что в уравнении (2) не учтена диффузия примеси в вертикальном направлении, которая, согласно имеющимся данным, значительно слабее горизонтальной диффузии, а для примеси, имеющей поло-

жительную плавучесть, и совсем отсутствует. Среднее течение, влекущее пятно примеси как целое, для некоторого упрощения последующих выкладок считаем отсутствующим.

Уравнение (2), очевидно, целесообразно записать в полярных координатах. При условии независимости процесса от угла φ (горизонтальной изотропии процесса) получаем

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[K(r) r \frac{\partial q}{\partial r} \right], \quad (3)$$

где $K(r) = cr^{1/3}$; r — радиус-вектор, или, дифференцируя,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = c \left[\frac{7}{3} r^{1/3} \frac{\partial q}{\partial r} + r^{1/3} \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right]. \quad (4)$$

Произведя замену переменных по формуле

$$r^{1/3} = \rho, \quad (5)$$

приводим уравнение (4) к виду

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{c}{9} \left[\frac{5}{\rho} \frac{\partial q}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 q}{\partial \rho^2} \right]. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) ищем в виде

$$q(\rho, t) = at^n e^{-\rho^2/4 \frac{c}{9} t}, \quad (7)$$

где a и n — постоянные, требующие определения.

Дифференцируя (7) и подставляя в (6), находим, что $n = -3$. Следовательно, решение уравнения (6) имеет вид

$$q(\rho, t) = \frac{a}{t^3} e^{-\rho^2/4 \frac{c}{9} t}. \quad (8)$$

Постоянная a определяется из условия неумножимости вещества в процессе диффузии:

$$Q = \int_0^\infty 2\pi r q(r) dr, \quad (9)$$

где Q — общее количество диффундирующего вещества.

Подставляя (8) в (9) и интегрируя, находим

$$a = \frac{Q}{6\pi \left(4 \frac{c}{9}\right)^3}. \quad (10)$$

Итак, решение уравнения (3) имеет вид

$$q(r, t) = \frac{Q}{6\pi \left(4 \frac{c}{9}\right)^3 t^3} e^{-r^2/36 \frac{c}{9} t}. \quad (11)$$

Выражение (11) даст концентрацию примеси, обусловленную диффузией точечного источника мощности Q , помещенного в момент $t=0$ в начале координат.

Существенным отличием полученного выражения (11) от известного решения уравнения диффузии с постоянным коэффициентом является следующее из (11) быстрое падение концентрации примеси в центре пятна (пропорционально третьей степени времени). Как известно, согласно решению двумерного уравнения диффузии с постоянным коэффициентом, кон-

концентрация примеси в центре пятна уменьшается пропорционально первой степени t . Даже трехмерное уравнение диффузии с постоянным коэффициентом (т. е. при предположении наличия интенсивной диффузии в вертикальном направлении) дает скорость уменьшения концентрации примеси в центре пятна, пропорциональную лишь $t^{1/2}$. Падение концентрации с удалением от центра пятна происходит согласно выражению (11) более медленно (показатель степени экспоненты пропорционален $r^{3/2}$), чем это следует из решения уравнения диффузии с постоянным коэффициентом (показатель степени экспоненты пропорционален r^2).

Сравнение полученной формулы (11) с данными наблюдений над диффузией пятен примеси в море наиболее удобно провести по измерению концентрации примеси в центре пятна. Нам удалось обнаружить лишь одну работу Наннити и Окубо⁽⁹⁾, из которой приводятся подобные данные. В работе описаны наблюдения над горизонтальной диффузией пятна краски, выпущенной в море вблизи берегов Японии. Наннити и Окубо приводят следующие данные о концентрации краски в центре пятна в четыре различных момента времени (время отсчитывается с момента выпуска краски):

t , мин.	40	104	182	252
q (в единицах 10^{-7} первоначальной концентрации)	10000	850	250	48

Приведенные данные представлены в логарифмических координатах на рис. 1. Там же проведены прямые изменения концентрации примеси в центре пятна со временем, соответствующие выражению (11) и решениям уравнения диффузии с постоянным коэффициентом (для двумерного и трехмерного случаев). Как видно из чертежа, точки подтверждают зависимость, даваемую формулой (11), и резко отклоняются от прямых, следующих из решений уравнения диффузии с любым постоянным коэффициентом.

Такое совпадение экспериментальных данных с теоретической зависимостью дает уверенность, что уравнение горизонтальной турбулентной диффузии (3) с коэффициентом диффузии, задаваемым законом «степени^{4/3}», более соответствует происходящему в природе процессу, чем уравнения диффузии с постоянными коэффициентами, и, следовательно, уравнение типа (3) может быть успешно применено для расчета задач о горизонтальной турбулентной диффузии пятен примеси в море.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Штокман, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., № 4 (1940). ² L. F. Richardson, Proc. Roy. Soc., A, 110, № 753 (1926). ³ А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., № 4—5 (1941). ⁴ G. I. Taylor, Proc. Lond. Math. Soc., 20, 196 (1921). ⁵ L. F. Richardson, H. Stommel, J. Meteorol., 5, 5 (1948). ⁶ H. Stommel, J. Mar. Res., 8, 3 (1949). ⁷ Р. В. Озмидов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 6 (1957). ⁸ A. Defant, Deutsch. Hydr. Zs., 7, 1/2 (1954). ⁹ T. Nan-niti, A. Okubo, J. Oceanogr. Soc. Japan, 13, 1 (1957).

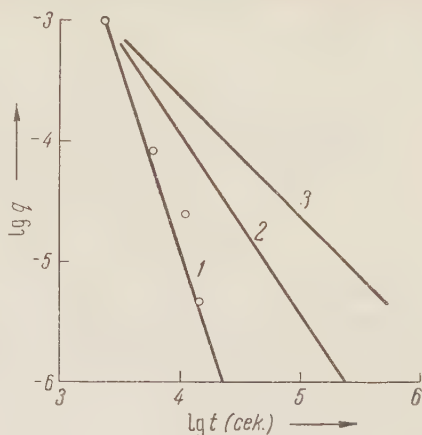


Рис. 1. Изменение со временем концентрации диффундирующей примеси в центре пятна по данным опыта Наннити и Окубо. 1 — зависимость, даваемая формулой (11); 2, 3 — зависимости, следующие из решений уравнений диффузии с постоянными коэффициентами (2 — двумерный случай, 3 — трехмерный)

Ф. Ф. ЛИТВИН и А. А. КРАСНОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ В ОБЛАСТИ 400 — 850 мμ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 4 II 1958)

Спектральные измерения флуоресценции листьев позволяют судить о состоянии и превращении пигментов и других биологически важных веществ непосредственно в живой фотосинтезирующей клетке и поэтому представляют особый интерес для биологов. Эти исследования позволили измерить максимумы флуоресценции хлорофилла непосредственно в листе и определить их положение (¹⁻⁴). Применяя метод измерения спектров при низкой температуре, мы обнаружили ряд ранее скрытых промежуточных форм в процессах превращения протохлорофилла в хлорофилл в этиолированных и зеленющих листьях (⁵).

В литературе нет данных о спектрах флуоресценции зеленых и этиолированных листьев в коротковолновой части видимого спектра.

В данной работе нами исследовались спектры флуоресценции этиолированных и зеленых листьев в видимой и близкой инфракрасной области спектра (400—850 мμ) с применением фотографического и фотоэлектрического метода при комнатной и низкой температурах.

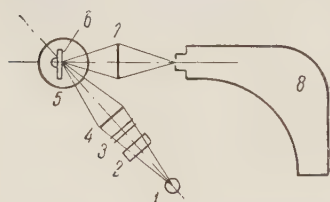


Рис. 1. Установка для фотографирования спектров флуоресценции. 1 — ртутно-кварцевая лампа СВДШ-250, 2 — тепловой фильтр, 3 — стеклянные светофильтры, 4 и 7 — конденсоры, 5 — сосуд Дюара с жидким азотом, 6 — металлический держатель объекта (листа), 8 — спектрограф ИСП-73

Для фотографической регистрации спектров использовалась установка, описанная ранее (⁵) (рис. 1). Ширина щели спектрографа обычно была в пределах 0,05—0,2 мм при экспозициях до 20 мин., пластинки типа «панинфра» и «инфрахром» (для красной и инфракрасной области). Микроспектрограммы записывались на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Для фотоэлектрических измерений спектров флуоресценции была

собрана установка, состоящая из монохроматора, фотоумножителя (ФЭУ-17), предварительного избирательного усилителя с фильтром типа Т, моста и осциллографа*. При измерении спектров вносились поправки на спектральную чувствительность установки.

Использовались зеленые листья с 5—20-дневных растений (фасоли, кукурузы, ржи и др.), выросших под люминесцентными лампами, и этиолированные листья растений тех же видов, выросших в темноте при температуре 20°. Чтобы остановить процессы образования пигментов в этиолированных листьях, они охлаждались до —150°, и их спектры фотографировались при этой температуре. Для возбуждения флуоресценции использовались ртутно кварцевая лампа СВДШ-250. Стеклянными светофильтрами выделялась либо область около 365 мμ (УФС-3), либо 365—570 мμ (СЗС-9 и СЗС-8).

Флуоресценция листьев в области 600—850 мμ исследовалась фотогра-

* Установка была собрана совместно с Ю. А. Владимировым на кафедре биофизики МГУ.

фически. На рис. 2 даны микроспектрограммы этиолированного, зеленеющего и зеленого листьев. В спектре этиолированного листа обнаруживаются

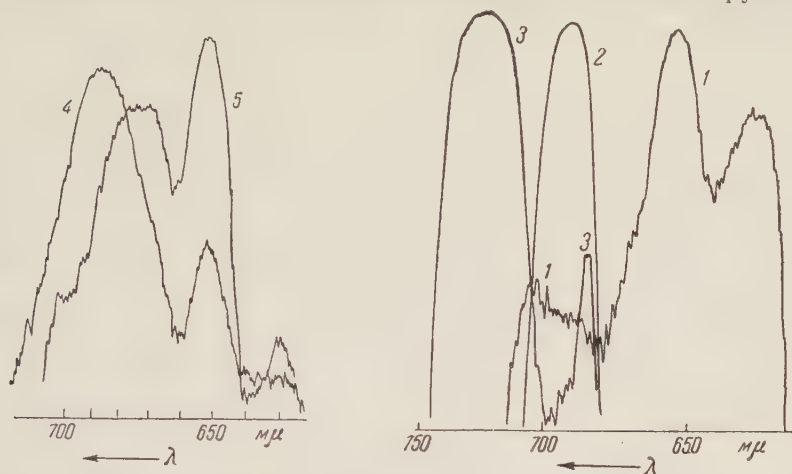


Рис. 2. Микроспектрограммы флуоресценции листьев в области 600—750 мμ. 1 — этиолированный лист фасоли (—150°); 2 — этиолированный лист фасоли после 5 мин. освещения (—150°); 3 — зеленый лист фасоли при комнатной температуре; 4 и 5 — этиолированный лист фасоли после освещения в течение 1 мин. (—150°); промежуточные стадии при разной интенсивности света. Спектры фотографировались на пластинках «панифра», ширина щели 0,1 мм, экспозиция 10 мин.

максимумы 632, 655, 690 и 707 мμ (максимум при 655 мμ наиболее интенсивен). В первые же минуты протекания фотохимических стадий биосинтеза хлорофилла наблюдаются резкие изменения спектров флуоресценции листьев. Максимумы 655 и 707 мμ исчезают в первые минуты; максимум 632 мμ также исчезает, но медленнее. Появляется новый максимум при 690—684 мμ. Затем в течение первых часов зеления он ослабевает и появляется максимум при 672—675 мμ, постепенно сдвигающийся в длинноволновую сторону до 680 мμ. В зеленых листьях обнаруживаются три максимума: 686, 730, 735 и 812—815 мμ, а также слабая и очень узкая полоса флуоресценции около 690 мμ, по-видимому, принадлежащая хлорофиллу или его особой форме. Охлаждение не влияет сколько-нибудь значительно на положение максимумов.

Спектральные исследования флуоресценции листьев в области 400—600 мμ осуществлялись фотографически и фотоэлектрически. На фоне общего ослабления флуоресценции в сторону больших длин волн обнаруживается ряд максимумов, хорошо воспроизводящихся в ряде измерений на разных объектах — при 410, 420—425, 435—440, 455—460 и 515—520 мμ (рис. 3). Общий ход спектральных кривых этиолированных и зеленых листьев несколько различен, но указанные максимумы сохраняются в обоих случаях. Охлаждение усиливает флуоресценцию, и при этом максимумы выявляются более резко.

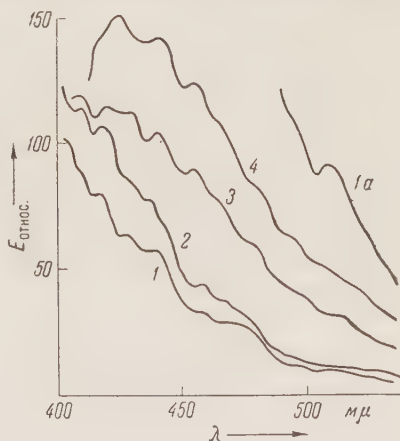


Рис. 3. Спектры флуоресценции листьев в области 400—550 мμ. 1 — этиолированный лист фасоли (—150°); 2 — этиолированный лист ржи (—150°); 3 — зеленый лист фасоли (—150°); 4 — зеленый лист кукурузы при комнатной температуре. Спектры измерялись фотоэлектрически. 1а — участок кривой 1, вычерченный в большем вертикальном масштабе

Несколько максимумов флуоресценции обнаруживаются также и в средней части спектра (500—600 мμ). На рис. 4 представлены микроспектрограммы флуоресценции этиолированных и зеленых листьев в этой области с тремя максимумами—при 535, 555 и 595 мμ.

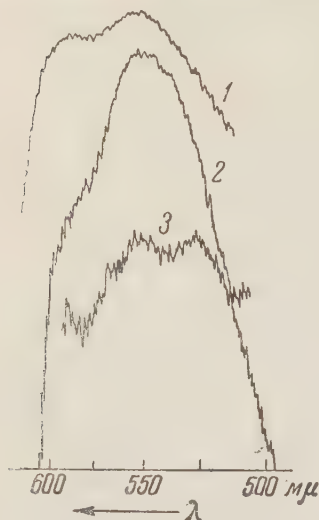


Рис. 4. Микроспектрограммы флуоресценции листьев в области 500—600 мμ. 1—этиолированный лист фасоли (—150°), 2—зеленый лист фасоли (—150°), 3—зеленый лист фасоли при комнатной температуре. Кривые 1 и 2 с пластинок «панинфра», ширина щели 0,1 мм, экспозиция 20 мин, 3—с пленки «изопанхром» чувств. 250 ед. ГОСТ, ширина щели 01 мм, экспозиция 10 мин.

смещение первого максимума объясняется реабсорбцией света флуоресценции (³, ⁴). Нами не было отмечено максимумов флуоресценции хлорофилла b в зеленых листьях, что также согласуется с данными Френча (³) и, по-видимому, объясняется миграцией энергии с хлорофилла b на хлорофилл a.

Флуоресценция листьев в коротковолновой и средней части спектра усиливается по мере увеличения возраста листьев.

В наших опытах наблюдалось уменьшение интенсивности флуоресценции листьев (400—600 мμ) под действием ультрафиолета (возбуждающий свет).

Нами исследовались также спектры флуоресценции водных и водно-глицериновых коллоидных растворов (⁶) вещества этиолированных листьев. В спектрах водно-глицериновых растворов коротковолновая флуоресценция оказалась менее интенсивной, а максимум 510—520 мμ более выражен по сравнению со спектрами листьев. (При стоянии растворов этот максимум еще более увеличивается, при охлаждении увеличивается относительная интенсивность максимума 455—465 мμ).

Положение максимумов флуоресценции при 686, 730—735 и 812 мμ согласуется с литературными данными (¹⁻³); эти максимумы принадлежат хлорофиллу a, обладающему в растворах тремя максимумами, близкими к вышеуказанным по положению в спектре. Так в пиридине хлорофилл a дает максимум 675, 730—735 и 812 мμ. Относительно большое (по сравнению с растворами)

Таблица 1

Положение максимумов флуоресценции этиолированных и зеленых листьев в области (400—850 мμ)

Зеленые листья	Этиолированные листья	Соединения, которым принадлежит флуоресценция
410	410	Неизвестно
420—425	420—425	■
435—440	435—440	Пиридиннуклеотиды в связанной форме?
455—460	455—460	Свободные пиридиннуклеотиды или флавины?
515—520	515—520	
535	535	} Продукты превращения пигментов (хлорофилла, протохлорофилла, рибофлавина)?
555	555	
595	595	
	632	
	655	
686		Протохлорофилл (I максимум)
(690)	690—694	Предшественник хлорофилла (форма протохлорофилла)
	708—707	Хлорофилл (I максимум)
730—735		Предшественник хлорофилла (форма хлорофилла)
812		Протохлорофилл (II максимум)
		Хлорофилл (II максимум)
		Хлорофилл (III максимум)

Интерпретация спектров этиолированных и зеленеющих листьев более сложна. Максимумы флуоресценции при 633 и 707 м μ принадлежат протохлорофиллу, имеющему в растворе близкие по положению максимумы; так, в пиридине эти максимумы находятся при 635 и 710 м μ . Максимумы при 655 и 690—694 м μ принадлежат, по-видимому, промежуточным фотохимически активным формам предшественников хлорофилла в процессе его биосинтеза (⁵). Существенно отметить что максимум 655 м μ лежит в области максимума спектра действия зеленения (⁷). Спектральные изменения флуоресценции, наблюдавшиеся нами, в основном совпадают с последовательностью изменения спектров поглощения этиолированных и зеленеющих листьев, исследованных в недавней работе Шибата (⁸). Сопоставление этих данных позволяет с уверенностью заключить о существовании по крайней мере двух промежуточных фотохимически активных форм предшественников хлорофилла. Их идентификация затрудняется чрезвычайной лабильностью этих форм, исчезающих не только под действием света, но также при экстрагировании и при нарушении нативности структуры листа (нагревание).

Интерпретация спектров флуоресценции этиолированных и зеленых листьев в коротковолновой части спектра чрезвычайно трудна. Дьюзенс, исследовавший спектры флуоресценции дрожжей и водорослей, обнаружил максимум флуоресценции около 450 м μ , который он приписывает флуоресценции ДПН в связанной с апоферментом форме, так как этот максимум смещен по отношению к максимуму флуоресценции раствора ДПН (462 м μ) (⁹). На полученных нами спектрах обнаруживаются максимумы как около 440, так и в области 455—460 м μ . Возможно, что это свидетельствует о присутствии как связанной, так и свободной формы пиридиннуклеотидов в листе (¹⁰, ¹¹). В этой же спектральной области лежит максимум флуоресценции рибофлавина.

Помимо этих максимумов в самой коротковолновой части спектра нами обнаружены максимумы при 410 и 420—425 м μ , интерпретации которых мы не можем дать. Существенно отметить, что спектральные кривые флуоресценции дрожжей (исследованные нами совместно с Ю. А. Владимировым), в основном сходны по положению максимумов с кривыми флуоресценции листьев и, возможно, обусловлены какими-то универсальными продуктами обмена или ферментными системами. Флуоресценция с максимумами 535, 555 и 595 м μ может принадлежать промежуточным продуктам превращения флавинов, однако возможно, что эти максимумы принадлежат превращенным формам пигментов (протохлорофилла и хлорофилла). Представляет интерес сопоставление этих данных с максимумами дифференциальных спектров поглощения листьев в этой области спектра.

Таким образом, измерение спектров флуоресценции листьев в области 400—850 м μ при низкой и комнатной температурах позволило выявить новые максимумы, принадлежащие различным формам пигментов, коферментам и пока не идентифицированным веществам.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
16 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Dhere, O. Biermacher, C. R., **203**, 417 (1936). ² C. S. French, *Luminescence of Biological Systems*, Washington, 1955, p. 51. ³ C. S. French, V. K. Young, J. Gen. Physiol., **35**, 873 (1952). ⁴ H. J. Virgin, *Physiol. Plant.*, **8**, 389 (1955). ⁵ Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, ДАН, **117**, 106 (1957). ⁶ А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, ДАН, **85**, 177 (1952). ⁷ V. M. Koski, C. S. French, J. H. Smith, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **31**, 1 (1951). ⁸ K. Shibata, *J. Biochem. (Japan)*, **44**, 147 (1957). ⁹ L. M. N. Duysens, J. A. Mesz, *Biochem. and Biophys. Acta*, **24**, 19 (1957). ¹⁰ H. Theorell, R. Bonnichsen, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1105 (1951). ¹¹ H. Theorell, A. P. Nygaard, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1649 (1954).

И. М. ПУЗЕЙ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРМАЛЛОЯ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 8 V 1957)

Как известно, температурная зависимость магнитных свойств — проницаемости, коэрцитивной силы определяется температурной зависимостью двух важнейших параметров кристаллов ферромагнитного вещества: энергией магнитной анизотропии и констант магнитострикции. Поэтому решение проблемы стабилизации пермаллоя надо искать во всестороннем изучении указанных параметров. В качестве объекта проведенного нами в этом направлении исследования был выбран молибденовый пермаллой.

В работе (¹) было подробно исследовано влияние структуры сплава на энергию магнитной анизотропии бинарных никель-железных сплавов и тройных — с добавками молибдена и хрома.

Результаты работы показали, что энергия магнитной анизотропии очень чувствительна к структуре сплава. Так, сплав Ni_3Fe в разупорядоченном состоянии имеет практически нулевую энергию анизотропии, в то время как в упорядоченном состоянии она возрастает до $4 \cdot 10^4$ эрг/см³. Аналогичная картина имеет место и для молибденового пермаллоя.

В этой работе была исследована подробная температурная зависимость энергии магнитной анизотропии сплава 78,3% Ni, 17,9% Fe, 3,8% Mo. Образец для исследования был монокристаллом, выращенным из расплава. Форма образца — шаровая, причем отклонение размеров диаметра от среднего составляло в разных направлениях $\pm 0,0005$ мм.

В качестве исходного было взято состояние после 600-часового отжига в интервале температур от 550 до 300°. Затем образец нагревался до заданной температуры, выдерживался 3 часа и закаливался в масле.

Результаты измерения первой константы магнитной анизотропии при комнатной и азотной ($-195,8^\circ$) температурах показаны на рис. 1. На этом рисунке можно видеть, что от 480° до 530° и выше константа анизотропии имеет нормальную температурную зависимость, свойственную чистым металлам, т. е. с понижением температуры ее абсолютное значение растет. От 480° до 530° температурная зависимость «аномальна», т. е. с понижением температуры константа уменьшается, причем в интервале температур от 493° до 530° — с переменной знака. Такая «аномальная» зависимость, обусловленная изменением структуры, наблюдается вообще впервые. Более детальный температурный ход константы анизотропии, показанный на рис. 2 и 3, полностью подтверждает выводы, сделанные на основании кривых рис. 1.

Ход кривой в верхнем правом углу рис. 2 будет понятен, если на рис. 1 схематически провести еще одну кривую, соответствующую измерению константы анизотропии при температуре выше комнатной.

Очевидно, что 3-часовой отжиг не приводит к равновесным состояниям. Обратный процесс упорядочения с выдержками при постоянной температуре 48—72 часа (всего 400 час.) дал кривые, лежащие ниже первых, кроме

того и наибольшая величина константы не достигла значения, соответствующего 600-часовому отжигу.

Исследование магнитострикции поликристаллического молибденового пермаллоя показало, что в закаленном от 600° состоянии она равна $+1,9 \cdot 10^{-6}$, в отожженном состоянии $+5,9 \cdot 10^{-6}$, причем в первом случае

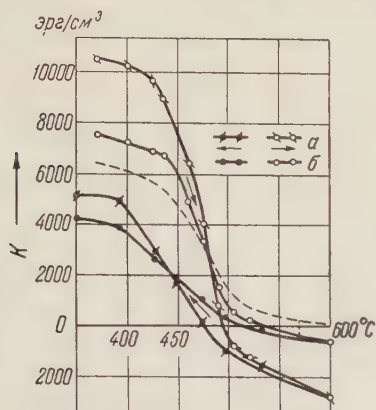


Рис. 1. Зависимость константы анизотропии образца 78,3 % Ni, 17,9% Fe, 3,8% Mo от температуры изотермического отжига. *а* — для $-195,8^\circ$, *б* — для $+20^\circ$

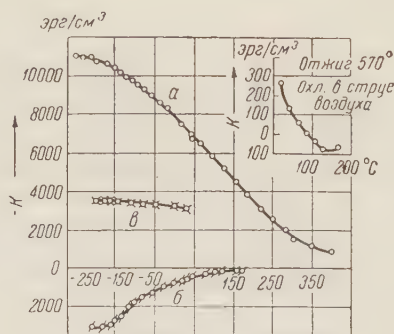


Рис. 2. Зависимость константы анизотропии того же образца от температуры после различных изотермических отжигов и охлаждения в масле. *а* — после длительного отжига, *б* — после закалки от 600° , *в* — после закалки от 477°

в интервале температур от -196° до $+100^\circ$ она изменяется на $\pm 26\%$ относительно $+20^\circ$, во втором случае — на $\pm 16\%$.

Окончательная низкотемпературная термическая обработка, применяемая для молибденового пермаллоя — быстрое охлаждение от 600° . На рис. 1 мы видим, что получаемая при этом константа анизотропии сильно растет с понижением температуры. Следовательно, в таком состоянии оба параметра — энергия магнитной анизотропии и магнитострикция — будут обуславливать сильную температурную зависимость проницаемости.

Для стабилизации проницаемости необходимо перевести материал в состояние с «аномальной» температурной зависимостью константы магнитной анизотропии, которая компенсировала бы вредное влияние магнитострикции. Проверка этого вывода была произведена на двух образцах стандартного молибденового пермаллоя 79НМ и на сплаве с тем же содержанием Mo, что и в 79НМ, но с большим на 3% содержанием Ni, сделанных в виде ленточных тороидов из ленты толщиной 0,2 мм.

Сначала образцам была задана стандартная термическая обработка, а затем — стабилизирующая обработка согласно нижним кривым рис. 1: 530° 36 час., 495° 40 час., 470° 48 час., 460° 48 час., далее охлаждение на воздухе. После обеих обработок измерялись магнитные свойства при различных температурах.

Исходя из условий службы материала, температурную стабильность следует характеризовать проницаемостью в постоянном поле не далее максимума проницаемости.

В табл. 1 приведены результаты измерения проницаемости. Из этих

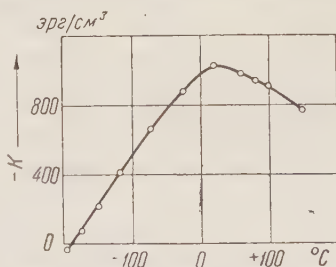


Рис. 3. Температурный ход константы анизотропии того же образца после изотермического отжига при 495° и охлаждения в масле

Проницаемость в постоянном поле при различных температурах после обычной и стабилизирующей термической обработки

№№ обр.	Обычная термич. обраб.				Стабилизирующая термич. обраб.			
	H , эрст	-196°	$+20^\circ$	$+100^\circ$	H , эрст	-196°	$+20^\circ$	$+100^\circ$
1	0,032	10 750	116 000	134 000	0,035	93 000	105 000	114 000
2	0,032	10 000	110 000	130 000	0,035	100 000	114 000	120 000
3	0,016	15 000	226 000	252 000	0,023	168 000	185 000	187 000
4	0,016	13 000	151 000	203 000	0,023	133 000	152 000	163 000
5	0,016	13 000	155 000	203 000	0,023	143 000	147 000	166 000

данных мы видим, что стабилизирующая обработка сильно уменьшает чувствительность проницаемости к температуре, особенно в области низких температур. Так, при изменении температуры от $+20^\circ$ до -196° после обычной обработки проницаемость уменьшилась более, чем в 10 раз, в то время как после стабилизирующей обработки это изменение составляет только около 10 %. В области температур от $+20$ до $+100^\circ$ изменение проницаемости составляет соответственно 22 % и 8 %. Аналогичная картина наблюдается для начальной и максимальной проницаемости. Таким образом, данный метод стабилизации эффективен в интервале температур от -196 до $+100^\circ$, т. е. в более широкой области температур, чем климатический

Весьма вероятно, что стабилизацию можно еще улучшить, так как исследованные сплавы содержали технологические примеси: около 0,6 % Mn и 0,3 % Si, которых не было в монокристаллическом образце и которые влияют, особенно марганец, на процесс упорядочения. Поэтому стабилизирующая обработка, вероятно, не была наиболее выгодной. Работа в этом направлении нами ведется.

Чем объяснить «аномальную» температурную зависимость энергии магнитной анизотропии сплавов? Согласно Вонсовскому⁽²⁾, средний обменный интеграл сплава равен сумме обменных интегралов между ближайшими соседями с соответствующими статистическими весами. Это положение справедливо и в том случае, если мы будем учитывать снятие вырождения по направлению, когда обменный интеграл заменяется тензором обменного взаимодействия^(3, 4).

Нейтроннографическими исследованиями⁽⁵⁾ найдено, что после 6-часового отжига наш монокристаллический образец имел нулевую степень дальнего порядка. Поэтому все «аномалии» энергии анизотропии разыгрываются в нем в области ближнего порядка. В этой области сплав имеет неоднородное строение в микрообъемах, поэтому такие области в отношении анизотропии будут вести себя в некоторой степени аналогично чистым компонентам, входящим в сплав. Поскольку железо и никель имеют разную типную магнитную анизотропию, то возможна «аномалия» температурной зависимости, наблюдаемая на опыте. Атомы молибдена в сплаве, находясь в многократно ионизованном состоянии (что подтверждается большим снижением магнитного насыщения при добавке в сплав молибдена) способствуют образованию еще большей неоднородности структуры благодаря разной степени ионизации атомов никеля и железа и тем самым усиливают «аномальную» температурную зависимость энергии магнитной анизотропии. Действительно, в сплаве состава Ni_3Fe , по нашим данным, эта «аномалия» выражена гораздо слабее.

Поступило
6 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Пузей, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, № 4, 549 (1952). ² С. В. Вонсовский, ДАН, **26**, 564 (1940). ³ С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **20**, 661 (1950). ⁴ С. В. Тябликов, А. А. Гусев, ЖЭТФ, **29**, № 6, 895 (1955). ⁵ Б. Г. Лященко, Д. Ф. Литвин, И. М. Пузей, Ю. Г. Абов, Кристаллография, **2**, в. 2 (1957).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. С. РАССКАЗОВ и А. Е. ШЕЙНДЛИН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ
 c_p ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 8 I 1958)

Теплоемкость c_p воды и водяного пара при давлениях выше 300 ата, если считать ограниченных опытов Гавличека и Мишковского ⁽¹⁾, была весьма подробно исследована лишь в Московском энергетическом институте (в интервале температур от 200 до 660° при давлениях от 300 до 500 ата) ⁽²⁾. Результаты этой работы использовались при разработке новых таблиц порных точек ⁽³⁾, а также и собственно паровых таблиц ^(4, 5).

В результате проведенного в работах ⁽³⁻⁵⁾ анализа опытных данных выяснилась целесообразность уточнения теплоемкости в некоторых областях состояний и, в первую очередь, на изобаре 500 ата. В связи с этим была поставлена настоящая работа.

Новое исследование теплоемкости воды и водяного пара проводилось по усовершенствованной методике А. Е. Шейндлина ⁽²⁾. Наиболее существенным улучшением явилось введение устройства для надежной стабилизации температур на входе как в горячий, так и в холодный калориметр. Кроме того, повышена точность измерения давления, проводимого в настоящей работе посредством поршневого манометра конструкции М. К. Жюковского.

При обработке результатов измерений большое внимание было уделено анализу влияния незначительно изменяющейся в течение опыта теплоемкости (согласно температурному ходу опыта) на калориметрическую разность температур. Особенностью выбранной экспериментальной методики явилось практически полное исключение поправки на дроссель-эффект.

При проведении работы особое внимание было обращено на точность измерений температуры. Термометры сопротивления изготовлялись из специально приготовленной спектрально чистой платины и тщательно тарировались по трем постоянным температурным точкам (0,000; 100,000 и 4,60°). Электрические измерения велись на потенциометре первого класса типа ПМС-48. Полученные экспериментальные данные имеют погрешность порядка 1,5%.

Всего получено 317 опытных значений теплоемкости, приводимых в бл. 1. Экспериментом охвачена область от 300 до 500 ата при температурах 280 до 685°.

Новые опытные данные удовлетворительно согласуются с данными ранее проведенной работы ⁽²⁾. В сравнительно узком интервале температур от 0 до 370° новые значения в среднем на 1,5—2% превышают ранее полученные величины. На изобаре 500 ата в области максимума теплоемкости

Экспериментальные значения теплоемкости c_p воды и водяного пара

$P = 300 \text{ кг/см}^2$		$P = 350 \text{ кг/см}^2$		$P = 400 \text{ кг/см}^2$		$P = 450 \text{ кг/см}^2$		$P = 500 \text{ кг/см}^2$	
$t, ^\circ\text{C}$	c_p , ккал. кг·°C	$t, ^\circ\text{C}$	c_p , ккал. кг·°C	$t, ^\circ\text{C}$	c_p , ккал. кг·°C	$t, ^\circ\text{C}$	c_p , ккал. кг·°C	$t, ^\circ\text{C}$	c_p , ккал. кг·°C
284,44	1,17	335,17	1,34	284,90	1,135	337,89	1,275	282,67	1,10
284,50	1,165	336,06	1,35	285,06	1,13	338,44	1,275	282,73	1,10
284,57	1,17	336,70	1,35	285,15	1,13	338,91	1,27	282,75	1,09
315,93	1,275	365,53	1,625	323,96	1,26	371,355	1,46	315,85	1,10
317,60	1,285	365,71	1,625	323,96	1,245	371,51	1,475	317,01	1,17
318,22	1,29	366,07	1,68	370,00	1,56	371,85	1,47	317,97	1,17
363,28	1,73	386,80	2,20	370,31	1,56	396,50	1,785	329,63	1,20
363,54	1,745	386,92	2,195	370,48	1,57	396,57	1,79	330,72	1,22
363,85	1,775	387,01	2,185	383,25	1,75	396,60	1,80	332,00	1,22
367,07	1,855	400,00	2,99	384,12	1,795	403,78	1,93	365,12	1,33
367,25	1,83	401,77	3,325	384,67	1,805	404,41	1,935	374,04	1,33
367,34	1,84	403,13	3,35	394,86	2,035	404,85	1,94	375,51	1,42
386,01	3,16	403,30	3,305	395,09	2,045	416,75	2,22	376,57	1,44
386,05	3,15	403,45	3,375	395,20	2,045	417,01	2,23	400,62	1,64
386,10	3,14	403,62	3,38	410,44	2,655	417,14	2,22	403,11	1,63
389,34	3,75	410,81	4,30	410,53	2,67	428,12	2,535	404,45	1,63
389,52	3,80	410,97	4,325	410,68	2,675	428,20	2,52	415,16	1,84
389,70	3,995	411,08	4,36	422,77	3,25	428,26	2,50	415,61	1,84
397,44	6,425	414,54	4,47	422,78	3,27	434,29	2,66	416,05	1,83
397,54	6,52	414,55	4,46	422,91	3,30	434,31	2,64	422,06	1,94
397,63	6,645	414,62	4,425	422,96	3,22	434,325	2,625	423,12	1,93
398,27	6,87	416,94	4,47	422,97	3,24	442,69	2,72	423,73	1,99
398,43	6,955	416,99	4,44	429,215	3,32	442,98	2,70	424,94	2,07
398,52	6,97	417,18	4,41	429,34	3,33	443,25	2,68	425,33	2,07
398,96	7,01	421,43	4,125	429,625	3,36	446,84	2,72	426,67	2,07
399,315	7,06	421,87	4,075	429,905	3,33	448,53	2,70	428,50	2,11
399,60	7,11	422,07	3,95	430,13	3,35	449,42	2,69	429,37	2,11
400,22	7,03	428,52	3,15	437,375	3,275	450,06	2,70	436,76	2,11
400,23	7,02	428,56	3,11	437,54	3,21	450,47	2,71	436,97	2,11
400,59	7,02	428,62	3,06	437,95	3,16	450,47	2,70	437,16	2,11
401,46	6,95	431,04	2,98	441,11	3,04	450,50	2,68	441,48	2,21
409,39	4,55	431,23	2,96	442,32	3,01	451,16	2,67	443,32	2,21
409,68	4,45	431,73	2,875	442,54	2,90	455,55	2,65	444,40	2,21
410,36	4,20	445,55	2,10	442,97	2,91	455,645	2,615	447,93	2,21
415,09	3,20	445,62	2,08	443,98	2,95	456,40	2,605	449,05	2,31
415,36	3,15	445,64	2,065	456,54	2,20	456,55	2,60	454,155	2,31
415,48	3,25	456,74	1,785	457,14	2,17	490,38	1,72	455,01	2,31
420,20	2,695	456,80	1,775	457,63	2,14	490,44	1,71	456,22	2,31
421,10	2,60	456,93	1,765	466,77	1,87	490,50	1,69	458,12	2,31
423,25	2,51	492,93	1,23	467,08	1,86	559,14	1,05	458,70	2,31
430,31	2,06	493,86	1,235	467,60	1,85	559,40	1,05	458,90	2,31
431,21	2,04	494,36	1,22	479,74	1,645	559,60	1,04	464,95	2,31
431,82	2,00	548,00	0,915	480,14	1,625	574,63	0,975	466,13	2,31
436,91	1,87	549,13	0,92	480,78	1,60	575,12	0,97	467,07	2,31
437,30	1,85	550,77	0,90	503,47	1,32	575,81	0,96	475,16	2,21
437,47	1,85	564,50	0,865	503,52	1,32	654,23	0,83	476,68	2,21
458,76	1,415	565,51	0,87	503,60	1,33	655,80	0,82	477,76	2,11
459,61	1,40	566,17	0,86	527,74	1,13	656,23	0,825	481,79	2,11
459,63	1,385	676,02	0,75	529,40	1,115	—	—	482,26	2,11
459,80	1,41	678,09	0,745	529,925	1,09	—	—	485,32	2,01
460,52	1,39	680,89	0,745	532,46	1,085	—	—	487,11	2,01
460,715	1,375	—	—	555,95	0,975	—	—	487,57	2,01
472,64	1,24	—	—	556,08	0,975	—	—	488,25	1,91
485,10	1,115	—	—	556,34	0,975	—	—	488,34	2,01
487,06	1,11	—	—	570,75	0,93	—	—	488,76	2,01
488,60	1,10	—	—	572,16	0,92	—	—	501,14	1,71
497,965	1,03	—	—	574,04	0,905	—	—	502,64	1,71
498,27	1,025	—	—	580,59	0,89	—	—	503,54	1,71
525,27	0,905	—	—	581,03	0,89	—	—	509,54	1,61
535,63	0,87	—	—	581,76	0,89	—	—	511,37	1,61

Таблица 1 (продолжение)

$P = 300 \text{ кг/см}^2$		$P = 350 \text{ кг/см}^2$		$P = 400 \text{ кг/см}^2$		$P = 450 \text{ кг/см}^2$		$P = 500 \text{ кг/см}^2$	
$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал.}} \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал.}} \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал.}} \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал.}} \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_p}{\text{ккал.}} \frac{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$
537,12	0,88	—	—	590,42	0,865	—	—	513,08	1,59
538,70	0,875	—	—	590,71	0,855	—	—	516,51	1,54
539,05	0,88	—	—	591,40	0,855	—	—	525,51	1,43
541,02	0,87	—	—	665,19	0,78	—	—	527,82	1,39
542,36	0,85	—	—	—	—	—	—	554,52	1,16
553,86	0,82	—	—	—	—	—	—	555,90	1,155
555,24	0,825	—	—	—	—	—	—	556,85	1,15
556,65	0,82	—	—	—	—	—	—	573,42	1,05
568,04	0,79	—	—	—	—	—	—	573,90	1,05
568,67	0,79	—	—	—	—	—	—	574,56	1,04
569,49	0,80	—	—	—	—	—	—	578,63	1,02
647,40	0,725	—	—	—	—	—	—	597,30	0,96
647,91	0,72	—	—	—	—	—	—	598,00	0,965
648,68	0,715	—	—	—	—	—	—	635,63	0,89
685,03	0,710	—	—	—	—	—	—	643,89	0,885
685,19	0,71	—	—	—	—	—	—	644,215	0,875
685,45	0,715	—	—	—	—	—	—	644,87	0,87

превышение новых данных составляет примерно 3%. Указанные уточнения значений теплоемкости вызовут соответствующие изменения в определении величин энтальпии, имеющей большое значение для практических расчетов.

Поступило
3 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Havlicek, L. Miskowsky, Helv. Phys. Acta, 9, № 3, 161 (1936). ² А. Е. Пейндлин, Теплоэнергетика, № 1, 11 (1954). ³ В. А. Кириллин, А. Е. Шейн-лин, Э. Э. Шпильрайн, ДАН, 105, № 3, 472 (1955). ⁴ С. Л. Ривкин, А. М. Си-рота, Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, 1956. ⁵ М. П. Вука-нович, Б. В. Дзапов, Теплоэнергетика, № 7, 15 (1956).

Академик А. А. БАЛАНДИН, Л. И. СОВАЛЮВА и Т. А. СЛОВОХОТОВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-МЕТИЛТИОФЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ПАРОВ ВОДЫ

Естественно было предположить, что реакция каталитического деметилирования с участием паров воды, общая для целого ряда классов химических соединений (¹⁻⁵), распространяется и на производные тиофена. Разумеется, при изучении этого вопроса должны были возникнуть трудности связи со специфическим поведением тиофеновых производных на металлических катализаторах в присутствии водорода (⁶⁻¹¹), который является одним из продуктов реакции деметилирования.

Работа проводилась нами на катализаторах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Температурные пределы и величины молярного отношения воды к изучаемому веществу (ω) выбирались в соответствии с этими пределами для реакции деметилирования у других классов химических соединений (температура от 200 до 425°; ω от 27 до 177).

При пропускании тиофена над катализатором в этих условиях при температуре до 425° он весь был собран неизменным. Выделения газа не наблюдалось, катализатор оставался способным дегидрировать циклогексан. 2-Метилтиофен при этом отщепляет метильную группу и в меньшей

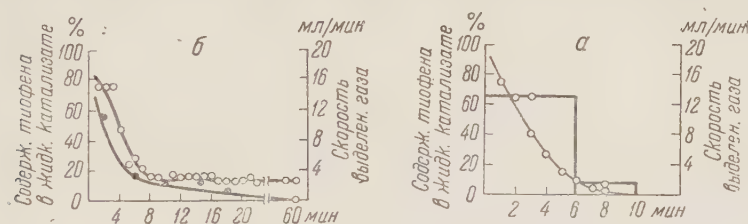


Рис. 1. Скорость выделения газа и содержание тиофена в продуктах реакции в зависимости от времени работы катализатора. а — опыт № 59, б — опыт № 60. Черные точки — тиофен, светлые точки — газ

тепени претерпевает расщепление кольца, что соответствует выводу о более высокой, по сравнению с бензолом и пиридином, активности толуола 2-пиколина в реакциях расщепления бензольного и пиридинового колец (^{2, 5}). Наличие боковых метильных групп делает кольцевую систему более реакционноспособной.

Скорость и состав продуктов реакции 2-метилтиофена с водой при пропускании их паров над свежим катализатором меняются со временем (см. ис. 1 и табл. 1). Скорость газовой выделенности сначала падает, а затем достигает постоянной величины, значение которой при прочих равных условиях определяется температурой и молярным отношением вода : 2-метилтиофен. В первые минуты опыта жидкий катализатор содержит тиофен, но количество последнего убывает до нуля, когда скорость выделения газа принимает постоянную величину. В начальный период реакции газ содержит углекислоту в количестве, преобладающем над количеством предельных. Когда скорость газовой выделенности становится постоянной, количество углекислоты падает практически до нуля, а количество предельных становится значительным; выше 400° появляются непредельные углеводороды и сероводород.

Количество тиофена, образовавшееся за одно и то же время от начала реакции на никелевом катализаторе, возрастает с температурой и падает с увеличением количества воды. Кобальтовый катализатор действует в общем аналогично никелевому.

Таблица 1

№№ опыта	Катализатор	ω	Температура (°C)	Средняя проба за время от начала опыта (мин.)	Состав газа (%)				
					CO ₂	предельн. углеводороды	непредельн. углеводороды	H ₂ S	H ₂
62	Ni/Al ₂ O ₃ (1 : 2)	48	359	10	3,1	1,3	0,0	0,0	95,
60		48	355	60	0,7	3,1	0,0	0,0	96,

Повышение температуры реакции увеличивает скорость газовой выделения и увеличение количества воды уменьшает ее. В то же время увеличение количества воды ($\omega = 177$ против 48) влечет за собой рост относительного содержания углекислоты в газообразных продуктах, — очевидно, за счет вторичной реакции предельных углеводородов с водой.

Таблица 2

№№ опыта	Катализатор	Время регенерации	ω	Температура (°C)	Содержание тиофена, %	Состав газа (%)				
						CO + CO ₂	предельн. углеводороды	непредельн. углеводороды	H ₂ S	H ₂
47	Ni/Al ₂ O ₃ (1 : 2)	1,0	177	200	0	25	50	0,0	0,0	25
48	То же	1,0	177	328	2	21	30,5	0,0	0,0	48
50	" "	1,0	48	255	5,6	3,6	6,1	0,0	0,0	90
52	" "	1,0	48	365	30	4,3	6,7	0,0	0,0	89
53	" "	1,0	48	411	39	11,8	0,85	2,8	4,7	79
56	" "	1,0	48	393,5	38	9,6	3,0	0,0	0,0	87
63	" "	1,0	48	361	30	—	—	—	—	—
54	" "	3,0	48	285	35	3,2	4,5	0,0	0,0	92
55	" "	3,0	48	334	53	3,2	5,5	0,8	0,0	90
58	Ni/Al ₂ O ₃ (1 : 1)	1,0	48	250	56	—	—	—	—	—
65	Co/Al ₂ O ₃ (1 : 1)	3,0	27,3	364	—	5,8	0,9	1,7	0,0	91

Зависимость состава жидких и газообразных продуктов реакции температуры, количества воды и состава катализатора при проведении метилтиофена представлена в табл. 2 (на анализ отбиралась средняя проба жидкости за первые 4—6 мин. опыта и проба газа за первые 10—15 мин. опыта). Содержание тиофена в катализате означает его процент в полученной смеси тиофена и непрореагировавшего метилтиофена.


Активность катализатора в отношении реакции деметилирования, если только она не была утрачена полностью, восстанавливается после часового прогревания катализатора в водороде. Более длительное прогревание повышает активность катализатора в этой реакции (табл. 3).

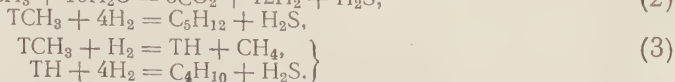
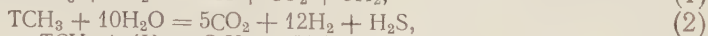
Изложенное позволяет сделать вывод, что метилтиофен, так же как метилпиридины, толуол и ксилолы, претерпевает в присутствии воды на катализатором Ni/Al₂O₃ или Co/Al₂O₃ реакцию деметилирования (1).

Протекающее также полное расщепление молекулы метилтиофена может идти как с участием воды, так и с участием водорода (3), являющегося продуктом первых двух реакций.

Таблица 3

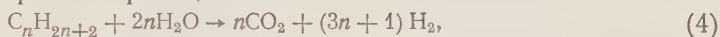
№№ опыта	Катализатор	Время регенерации (час.)	ω	Температура (°C)	Содержание тиофена за первые 6 мин. опыта (%)
57	Ni/Al ₂ O ₃ (1 : 1) после работы	0,5	48	250	49
58		1,0	48	250	56
59		2,0	48	250	65

Если радикал  обозначить через Т, то происходящие реакции изображаются так:



Реакции (1) и (2) идут на активных центрах металлического катализатора (Ni, Co). Образующийся по реакции (2) сероводород сначала не выделяется в объем, а, образуя сульфиды, отравляет поверхность катализатора. Поэтому скорость реакций (1) и (2) непрерывно снижается. В то же время с увеличением доли активной поверхности катализатора, занятой сульфидом металла, возрастает удельный вес реакций (3), протекающих под действием водорода. Наконец, когда поверхность закрыта сульфидами полностью, устанавливается постоянная скорость процесса. Состав продуктов на этом участке реакции отличается от состава продуктов на первом этапе. В газе появляется H_2S , т. е. реакция деметилирования на металлической поверхности сменяется реакцией обессеривания на сульфидах.

Количество 2-метилтиофена, прореагировавшего по реакциям (3), возрастает с повышением температуры, о чем свидетельствует увеличение концентрации углеродсодержащих газов и сероводорода в продуктах. Увеличение количества воды действует противоположным образом. В то же время повышение температуры и увеличение количества воды способствуют протеканию вторичной реакции



благодаря этому с ростом указанных параметров растет содержание в газе окиси и двуокиси углерода и падает содержание предельных.

Найденные нами значения энергии активации: для первого участка реакции, где преобладает деметилирование 2-метилтиофена в тиофен, 9750 кал/моль и для участка с постоянной скоростью, где, как мы предполагаем, протекает реакция обессеривания метилтиофена на сульфиде Ni или Co, 21200 кал/моль, близки к данным, имеющимся в литературе.

Наблюдаемое дезалкилирование метилтиофена является модельной реакцией для получения тиофена из его алкилзамещенных; поэтому данная работа показывает принципиальную возможность получения доступного исходного сырья для синтезов на основе тиофена из сернистых нефтей и сланцевых смол⁽¹²⁾. Ввиду того, что основная реакция протекает на первом участке кривой (см. рис. 1), ее возможно проводить на движущемся контакте с непрерывной регенерацией циркулирующего катализатора.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в каталитическом приборе со вставным реактором, описанным ранее⁽¹³⁾. В работе применены катализаторы состава Ni/Al₂O₃, 1 : 1 и 1 : 2 и Co/Al₂O₃, 1 : 1, приготовленные по методике Зелинского⁽¹⁴⁾. Катализатор восстанавливался перед опытом в течение часа при температуре опыта и хранился в нерабочее время, как указано в⁽⁹⁾.

Исходные вещества — тиофен и 2-метилтиофен — очищались путем образования и последующего разложения их меркурацетатов⁽¹⁵⁾.

Вещества имели следующие константы. Тиофен: d_4^{20} 1,0640, n_D^{20} 1,5275, т. кип. 82—83°/744 мм; 2-метилтиофен: d_4^{20} 1,0200, n_D^{20} 1,5190, т. кип. 110—111°/752 мм (по литературным данным соответственно: d_4^{20} 1,0644 и 1,0194; n_D^{20} 1,5287 и 1,5203, т. кип. 84,12°/760 мм и 112,5°/760 мм).

2-Метилтиофен и вода подавались в прибор с постоянной скоростью, равной, соответственно, для органического вещества 0,078 мл/мин и для воды 0,70 мл/мин ($\omega = 48$) и 2,70 мл/мин ($\omega = 177$).

Газ собирался и скорость его выделения записывалась газометром УГСП. Газ анализировался на аппарате ВТИ. Сероводород поглощался кислым раствором хлористого кадмия (¹⁶). Процент предельных углеводородов рассчитывался в предположении, что основную массу их составляет пентан.

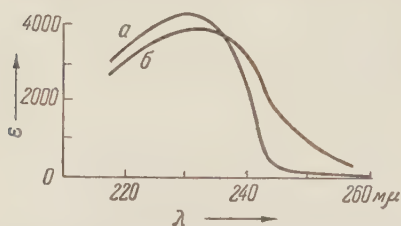


Рис. 2. Кривые поглощения водных растворов тиюфена (а) и 2-метилтиюфена (б)

Содержание тиюфена и 2-метилтиюфена определялось по спектрам поглощения водных растворов в ультрафиолетовой области.

Хотя в литературе имеются данные по ультрафиолетовым спектрам тиюфеновых производных (¹⁷), анализ их малых количеств рекомендуется проводить по более выразительным инфракрасным

спектрам (¹⁸) или по цветным реакциям с нитратом церия (указывается, что для смесей возможно лишь качественное определение (¹⁹)).

Нами сняты ультрафиолетовые спектры поглощения водных растворов тиюфена, 2-метилтиюфена и их смесей различного состава. Найденные максимумы поглощения: 230 мμ для тиюфена и 234 мμ для метилтиюфена (см. рис. 2) совпадают с указанными в литературе (¹⁷). Нами показано, что закон Ламберта — Бера к этим растворам применим и определение концентраций тиюфена и 2-метилтиюфена в их смесях возможно. Ввиду пологой формы кривых и близкого расположения максимумов абсолютные ошибки лежат в пределах $\pm 5\%$ (см. табл. 4). Данные табл. 2, 3 и 4 являются средними значениями из ряда определений.

Таблица 4

	Содержание тиюфена (%)							
Действительное	8,3	15,4	30,1	41,7	10,6	10,6	30,1	
По спектру	11,9	9,9	25,2	38,0	6,1	7,3	33,3	
Абсолютная ошибка	+3,6	-5,5	-4,9	-3,7	-4,5	-3,3	+2,9	

В соединенном катализате нескольких опытов, где был обнаружен тиюфен, органический слой отделялся, сушился, очищался путем образования и разложения меркурацетата, а затем перегонялся из колбочки с дефлегматором (2 мл). Очищенный продукт имел следующие константы. Опыты №№ 62—64: d_4^{20} 1,0215, n_D^{20} 1,5210, нач. кип. 65°, до 109° выкипало 10 % вещества. Опыт № 65: d_4^{20} 1,0210, n_D^{20} 1,5205, нач. кип. 72°, до 109° выкипало 20 % вещества.

Поступило
18 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Словохотова, Вестн. МГУ, № 8, 67 (1949). ² А. А. Баландин, Т. А. Словохотова, И. А. Страшнова, Вестн. МГУ, № 1, 101 (1957). ³ Т. А. Словохотова, Л. И. Совалова, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, Вестн. МГУ, № 10, 65 (1954). ⁴ А. А. Баландин, Л. И. Совалова, Т. А. Словохотова, ДАН, **110**, 79 (1956). ⁵ Т. А. Словохотова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1948 (1928). ⁶ W. F. Faragher, J. C. Morell, S. Comay, Ind. and Eng. Chem., **20**, 527 22, 1284 (1930). ⁷ J. C. Elgin, G. H. Wilder, H. S. Taylor, Ind. and Eng. Chem., **20**, 527 22, 1284 (1930). ⁸ Н. А. Орлов, А. С. Броун, Хим. тверд. topl., **3**, 817 (1932). ⁹ В. Kubota, K. Joshikawa, Japan, J. Chem., **2**, 45 (1925); Chem. Abstr., **20**, 866 (1926). ¹⁰ Б. Л. Молдавский, З. И. Кумари, ЖОХ, **4**, 298 (1934). ¹¹ Б. Л. Молдавский, Н. Прокопчук, ЖПХ, **5**, 619 (1932). ¹² Я. Л. Гольдфарб, И. С. Корсакова, ДАН, **96**, 283 (1954); Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, ДАН, **100**, 461 (1955); Я. Л. Гольдфарб, М. Б. Ибрагимова, ДАН, **106**, 469 (1956). ¹³ А. П. Руденко, Т. А. Словохотова, Зав. лаб., № 1, 121 (1955). ¹⁴ Н. Д. Зелинский, Собр. тр., **3**, М., 1955, стр. 73. ¹⁵ W. Steinkopf, Di Chemie des Thiophens, 1941, S. 401. ¹⁶ Е. Н. М. Badger, R. H. Giffith, W. B. S. Newling, Proc. Roy. Soc., London, A, **197**, 184 (1949). ¹⁷ Н. D. Hartough, Thiophene and its Derivatives, N. J.—London, 1952. ¹⁸ J. Wender, R. Levine, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4375 (1950). ¹⁹ Н. D. Hartough, Anal. Chem., **20**, 860 (1948).

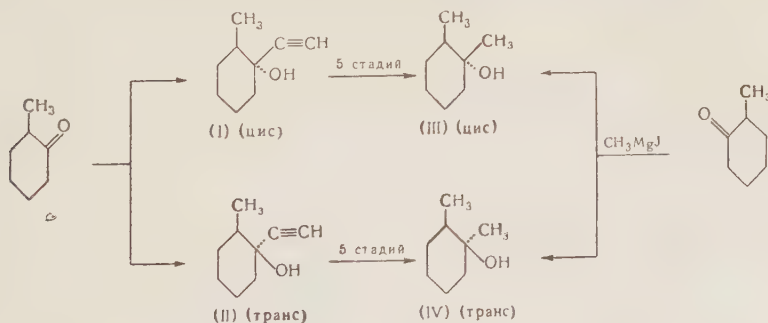
М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ, А. Д. МАТЕЕВА, А. В. КАМЕРНИЦКИЙ

и академик И. Н. НАЗАРОВ

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ГЕМ-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ

Физические свойства и реакционная способность функциональной группы зависят от положения ее в конформации* — осевого или экваториального. Это положение иногда удается установить химическим путем, но часто это под силу только физическим методам исследования^(1,2).

В настоящей работе мы делаем попытку оптически определить конформации эпимерных 2-метил-1-этинил-циклогексанолов (I), (II), и 1,2-диметилциклогексанолов (III), (IV), синтезированных нами ранее⁽³⁾. Жидкая смесь ацетиленовых спиртов (I) и (II), полученная на основе орто-метилциклогексанона по реакции Фаворского, разделялась на изомеры путем длительного вымораживания кристаллического цис-изомера (I) с последующей его кристаллизацией. Жидкий транс-изомер (II) содержал при этом до 10% примеси изомера (I). Смесь спиртов (III) и (IV), полученная при взаимодействии орто-метилциклогексанона с метилмагниййодидом, разделялась разгонкой на колонке эффективностью в 40 т. т. Константы полученных цис-транс-изомеров (III) и (IV) совпали с литературными⁽⁴⁾. Кюрдоглу первый идентифицировал цис- и транс-формы 1,2-диметилциклогексанола (III) и (IV), основываясь на правиле Ауэrsa — Скита, на правиле транс-отщепления воды и на открытом им правиле гидрогенолиза⁽⁴⁾. Однако конформация этих соединений не была им установлена. Ацетиленовые спирты (I) и (II) были нами ранее сведены к известной паре цис- и транс-карбинолов (III) и (IV) без затрагивания асимметрического центра⁽³⁾.



Физические свойства полученных соединений (I)—(IV) приведены в табл. 1.

Спектры комбинационного рассеяния света снимались в жидкой фазе на спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы**:

(I) 2-метил-1-этинил-циклогексанол-цис, $\Delta\nu$ см⁻¹: 82 (2), 92 (2), 114 (3*), 124 (3*), 153 (6**), 166 (3**), 179 (3**), 212 (2), 222 (4), 231 (4), 240 (1), 258 (1), 289 (1), 301 (0), 323 (3*), 332 (3*), 358 (1), 373 (1), 387 (1), 402 (3), 442 (2*р), 450 (2*р), 473 (4 дв), 490 (0), 526 (2*), 540 (1*), 593 (3), 624 (1р), 637 (1р), 649 (1*), 661 (8*), 691 (1), 704 (1), 804 (2), 838 (3), 863 (2), 888 (1), 908 (1), 928 (1), 963 (0), 985 (4*), 997 (4*), 1057 (4*), 1067 (4*), 1090 (1), 1114 (4*),

* В статье конформации определяются по взаимному положению наибольших заместителей, в данном случае — метильных и этильной групп.

** Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек. Спектры изомеров (III) и (IV) были опубликованы в⁽⁵⁾ однако в неполном виде, кончая областью частот ~1450 см⁻¹.

1127 (2*), 1155 (4**), 1166 (4**), 1195 (1), 1212 (2), 1225 (1), 1251 (1), 1266 (4 дв), 1295 (1), 1332 (2*), 1346 (2*), 1358 (2*), 1447 (6**), 1456 (1**), 1467 (3**), 2090 (1), 2101 (6ш, дв), 2118 (1), 2851 (6), 2864 (4), 2893 (3*), 2909 (3*), 2922 (4*), 2933 (8*), 2945 (8*), 2957 (2*), 2969 (2*), 2984 (1*), 3269 (1**), 3283 (1**), 3293 (3**), 3315 (1**), 3350—3600 (1, полоса), 3585 (1), 3600 (3), 3615 (1), 3631 (1), 3654 (1).

(II) 2-метил-1-этинил-циклогексанол-транс, $\Delta\nu$ см⁻¹: 78 (2*), 92 (2*), 116 (2**), 126 (2**), 152 (5 ш*), 182 (3*), 214 (3**), 227 (3**), 264 (0), 288 (0), 315 (0*), 333 (3*), 338 (0*), 362 (0), 380 (0), 398 (4), 421 (0), 448 (0), 468 (4), 489 (3), 530 (3), 553 (3), 592 (3), 649 (3), 660 (4), 696 (7*), 705 (2*), 806 (3р), 833 (4), 864 (3р), 896 (1), 925 (1), 967 (2*р), 983 (3*р), 996 (4*р), 1033 (1), 1056 (4*), 1064 (4*), 1114 (3**), 1129 (3**), 1153 (4*), 1168 (4*), 1194 (2**), 1213 (2**), 1230 (2**), 1248 (1*), 1263 (4*), 1268 (1*), 1302 (2 дв), 1329 (3*), 1346 (4*дв), 1447 (8**), 1459 (4**), 1463 (4**), 2093 (1*), 2105 (9*ш, дв), 2118 (1*), 2655 (1ш**), 2684 (1**ш), 2735 (3), 2809 (1), 2854 (6*), 2903 (2*), 2919 (2*), 2930 (10*), 2942 (10*), 2970 (4*), 2983 (2*), 3268 (1**), 3283 (1**), 3298 (1**), 3314 (3**), 3350—3614 (1 полоса), 3581 (1), 3593 (1), 3614 (3), 3629 (1), 3653 (1).

III 1,2-диметилциклогексанол-цис, $\Delta\nu$ см⁻¹: 245 (0), 273 (3*), 291 (3*), 328 (3*), 368 (4*), 387 (4*), 444 (4), 484 (1), 524 (6), 566 (3), 603 (3), 622 (1), 695 (10), 803 (3), 835 (5), 857 (5), 888 (4), 915 (4), 939 (4*), 951 (6*), 980 (4р), 988 (6), 1014 (5), 1064 (5), 1092 (5), 1153 (4*), 1170 (6), 1189 (1*), 1214 (0), 1237 (3), 1262 (7*ш), 1275 (2*), 1304 (2), 1335 (4*), 1350 (4*), 1369 (0), 1409 (0), 1441 (9*), 1457 (4*), 1471 (2*), 2629 (0), 2659 (0), 2720 (0), 2857 (6*), 2895 (2*), 2914 (4*), 2928 (10*), 2943 (10*), 2970 (4*), 2985 (4*), 3330—3500 (2, полоса), 3580 (1), 3606 (4), 3619 (1), 3639 (1), 3652 (1).

(IV) 1,2-диметилциклогексанол-транс, $\Delta\nu$ см⁻¹: 204 (0ш), 230 (0ш), 330 (0ш), 369 (1ш), 442 (4 дв), 468 (0 дв), 497 (3), 519 (0), 536 (0), 556 (5), 580 (0), 617 (0), 658 (0), 673 (0), 698 (10), 765 (0), 798 (3), 829 (4), 857 (5), 888 (3), 909 (3), 944 (6), 969 (0), 988 (3*), 1007 (6*), 1039 (0), 1061 (3), 1088 (5), 1109 (1р), 1122 (1р), 1139 (1р), 1154 (1р), 1175 (6), 1215 (1*), 1234 (3*), 1263 (5**), 1277 (5**), 1303 (2ш, дв), 1331 (3*), 1347 (3*), 1358 (3*), 1435 (1*), 1449 (6**), 1465 (3**), 2664 (0), 2728 (0), 2853 (6*), 2871 (5*), 2899 (4*), 2923 (10*), 2936 (10*), 2965 (4*), 2982 (3*), 3380—3530 (2, полоса), 3582 (1), 3608 (1), 3619 (4), 3636 (1), 3659 (1).

Были также сняты 10 %-е растворы первых двух веществ в четыреххлористом углероде.

В спектрах комбинационного рассеяния каждого из исследованных нами двух изомеров ациклических спиртов (I) и (II) и их растворов в четыреххлористом углероде для пульсирующего колебания кольца, для колебаний связей $C\equiv C$, $C-N$ в $-C\equiv C-N$ и $O-N$ (в мономерах) обнаружено не по одной характеристической частоте, а по три-четыре (см. табл. 2). При этом в спектре цис-изомера I и его раствора в четыреххлористом углероде

Таблица 1

Физические свойства 2-метил-1-этинилциклогексанолов (I), (II) и 1,2-диметилциклогексанолов (III), (IV)

Соединения	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм р. ст.	n_D^{20}
(I) 2-метил-1-этинилциклогексанол-цис	56—57	75/10	1,4780
(II) 2-метил-1-этинилциклогексанол-транс	(жидкий)	69—70/10	1,4770
(III) 1,2-диметилциклогексанол-цис	23,5—24	74,5/15,5	1,4665
(IV) 1,2-диметилциклогексанол-транс	11,5—13	61/13	1,4639

в четыреххлористом углероде для каждой из указанных характеристических связей выделяется по своей большей интенсивности одна линия, которая присутствует также в спектре транс-изомера II, но с ослабленной интенсивностью. И наоборот, наиболее интенсивная из этих характеристических частот в спектрах транс-изомера II и его раствора в четыреххлористом углероде присутствует с резко ослабленной интенсивностью в спектрах цис-изомера I. Это указывает на наличие примеси преимущественной конформации одного изомера в другом (особенно I во II, см. выше). Наличие в спектрах обоих изомеров I и II и их растворов в четыреххлористом углероде в области упомянутых характеристических частот других слабых по интенсивности линий (см. табл. 2) указывает на возможное присутствие в смеси с преимущественными конформациями в незначительном количестве и других конформаций (возможно даже и с ваннообразной формой). На смесь конформаций в

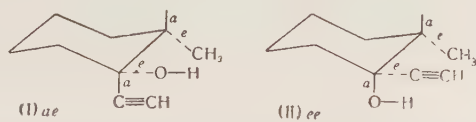
Частоты колебаний характеристических связей цис- и транс-2-метил-1-этинилциклогексано-
лов *

Соединение	Частота пульсирующего колебания кольца	$C\equiv C$	$C-H$ в $-C\equiv CH$	$O-H$ (мономера)
(I) 2-метил-1-этинил-циклогексанол-цис	649 (1) 661 (8) 691 (1) 704 (1)	— 2090 (1) 2101 (6ш, дв) 2118 (1)	3269 (1) 3283 (1) 3293 (3) 3315 (1)	3585 (1) 3600 (3) 3615 (1) 3631 (1)
10% (I) + CCl_4	— 648 (1) 660 (3) 688 (1) 703 (1)	— 2091 (1) 2100 (4) 2110 (2) 2121 (1)	— 3270 (1) 3285 (1) 3293 (3) 3317 (1)	— 3654 (1) 3585 (1) 3603 (3) 3615 (1) 3634 (1)
(II) 2-метил-1-этинил-циклогексанол-транс	— 649 (3) 660 (4) 696 (7) 705 (1)	— 2093 (1) 2105 (9ш, дв) 2118 (1)	— 3268 (1) 3283 (1) 3298 (1) 3314 (3)	— 3581 (1) 3593 (1) 3614 (3) 3629 (1)
10% (II) + CCl_4	— 651 (1) 662 (0) 695 (4) 706 (2)	— 2092 (1) 2099 (2) 2108 (4) 2122 (1)	— 3270 (1) 3283 (1) 3298 (1) 3314 (3)	— 3653 (1) 3580 (1) 3599 (1) 3614 (1) 3630 (3) 3651 (1)

* Интенсивности линий чистых веществ и растворов не сравнимы между собой, так как спектры растворов сняты со значительно большей экспозицией; имеет значение относительная интенсивность линий в пределах данного спектра. Для связи $O-H$ приведены частоты колебаний гидроксильных групп молекул, по-видимому, не включенных в ассоциированные через водородную связь комплексы; для связей $O-H$ последних характерна смещенная в сторону низких частот широкая полоса (см. выше спектры).

и II указывает значительно большее число наблюдаемых линий в их спектрах сравнительно с теоретически ожидаемым (даже без учета возможного вырождения колебаний), если бы в этих веществах имелось лишь по одной конформации. Перейдем к выяснению преимущественных конформаций в (I) и (II), характеризующихся наиболее интенсивными частотами колебаний характеристических связей.

Более низкая частота пульсирующего колебания кольца 661 см^{-1} у изомера (I) сравнительно с частотой 696 см^{-1} у изомера (II) подтверждает ⁽¹⁾, что изомер (I) действительно является цис-, а изомер (II) — транс-формой 2-метил-1-этинил-циклогексанола. О конформациях этих соединений можно судить по другим приведенным частотам колебаний характеристических связей. Интенсивные частоты колебаний связей $C\equiv C$ в жидких цис- и транс-изомерах (I) и (II) оказались слившимися, в спектрах растворов эти частоты разделены, причем в (I) частота колебаний связи $C\equiv C$ (2100 см^{-1}) ниже, чем в II (2108 см^{-1}). Аналогично частоты колебаний связи $C-H$ в $-C\equiv CH$ (3293 см^{-1}) и $O-H$ (3600 см^{-1}) у (I) ниже, чем у (II) (соответственно 3314 и 3614 см^{-1}). Согласно ⁽¹⁾, это значит, что преимущественной конформацией в цис-изомере (I) является *ae*, а в транс-изомере (II) — *ee*:

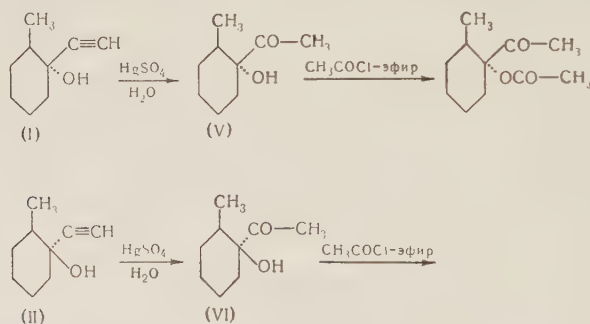


В конформации *ae* воздействие кольца на находящуюся в экваториальном положении гидроксильную группу более значительно, чем в конформации *ee*, в которой она находится в осевом положении. В конформации *ae* экваториаль-

ная гидроксильная группа более протонизирована, она имеет в связи с этим более низкую колебательную частоту (3600 см^{-1}), меньшую энергию связи и большее межатомное расстояние, т. е. она обладает более кислыми свойствами, чем осевая гидроксильная группа в конформации *ee*. Напротив, связи $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ в $-\text{C}\equiv\text{CH}$ в экваториальном положении, в которых они находятся в конформации *ee*, более электронизованы, т. е. обладают более высокими частотами колебаний, энергией связи и меньшим межатомным расстоянием, чем в осевом положении в конформации *ae* (¹, ⁶).

В изомерах 1,2-диметилциклогексанола пульсирующая частота кольца (695 см^{-1}) хотя и незначительно, но все же ниже в (III), чем в (IV) (698 см^{-1}). Это свидетельствует о том, что (III) является цис-, а (IV) — транс-изомером (¹). Вместе с тем более низкая частота колебаний (3608 см^{-1}) гидроксильной группы у (III) (мономера) сравнительно с частотой ее колебаний у (IV) (3618 см^{-1}) указывает на то, что гидроксильная группа в изомере (III) занимает экваториальное положение и последний существует в конформации *ae*. В изомере (IV), напротив, гидроксильная группа занимает осевое положение и изомер (IV) существует в конформации *ee*. Наличие других слабых по интенсивности частот в области частот колебаний гидроксильной группы мономерных молекул говорит о том, что и в образцах (III) и (IV), по-видимому, имеется примесь других конформаций, но в весьма незначительном количестве.

Зависимость между реакционной способностью и конформацией в ряду производных циклогексана наблюдалась нами ранее (⁷). При этом было показано, что цис- α -кегол (V), полученный из (I), с экваториальным более кислым гидроксидом ацетируется в более мягких условиях, чем транс- α -кегол (VI), полученный из (II) с осевым положением гидроксидов:



Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, И. Н. Назаров, ДАН, **117**, 423 (1957) *.
- ² C. Carlisle, Y. Crowfoot, Proc. Roy. Soc., A, **184**, 64 (1945).
- ³ И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, А. В. Камерницкий, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 631. И. Н. Назаров, А. В. Камерницкий, А. А. Ахрем, ЖОХ, **28**, в. 6 (1958).
- ⁴ G. Chiurdoglu, Bull. Soc. Chim. Belg., **47**, 241 (1938); **50**, 8 (1941); **50**, 31 (1941).
- ⁵ G. Chiurdoglu, A. Guillemonat, Bull. Soc. Chim. France, **5**, 1323 (1933).
- ⁶ М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1329; ЖОХ, **26**, 1888 (1955); **27**, 876 (1957).
- ⁷ И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, ЖОХ, **28**, № 6 (1958); J. Pasqual, J. Sistare, A. Regas, J. Chem. Soc., **1949**, 1943.

* Отметим попутно опечатки в (¹). На стр. 424: в схеме после строки сверху с левой стороны первого ряда формул следует поставить цифру I, с левой стороны второго ряда формул — цифру II; между первой и второй формулами как в первом, так и во втором ряду формул стрелки должны быть обращены влево; в схеме на стр. 423 вместо обозначений (p) следует поставить (a); на стр. 426 строка 13 и в схеме вместо *ep* следует поставить *ea*.

ХИМИЯ

Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ, Е. Б. МИЛОВСКАЯ
и Г. П. БЕЛОНОВСКАЯ

ЭФФЕКТ КЛЕТКИ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 6 I 1958)

Существует большое число органических веществ, термическая устойчивость которых в растворе или в расплаве значительно ниже, чем в твердом состоянии. Наиболее типичны в этом отношении различные соединения, содержащие лабильные связи (перекиси, азо- и диазосоединения), которые начинают разлагаться лишь при температуре своего плавления. В то же время термическое разложение этих веществ в растворе протекает со значительной скоростью при гораздо более низкой температуре (см. табл. 1).

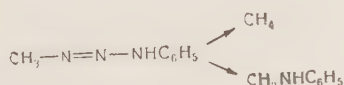
Таблица 1

Термическая устойчивость некоторых соединений в твердом состоянии и в растворе

		Т. пл., °С	Т. термич. разлож. в раств., °С	Источник
Динитрил азоизомасляной кислоты	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ CN CN	104 с разл.	70—80	(1)
Перекись бензоила	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_5$ O O	103,5 " "	60—70	(2)
Паранитробензоил перекись	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOOCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ O O	156 " "	80	(3)
4,4-бисбензолдиазо-аминобифенил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	180 " "	135	Наши данные
Диперекись бензальдегида	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \quad \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$	200 " "	Данных нет	(4)
Диперекись бензофенона	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \quad \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$	212,5 " "		

Экспериментальные данные, которые приводятся ниже, позволяют, как нам кажется, связать это явление с резким возрастанием роли эффекта клетки (реакции первичной рекомбинации свободных радикалов) в вязких и твердых средах.

Как было показано ранее, термическое разложение метилфенилтриазена в углеводородной среде приводит к образованию метана и метиланилина (5):



Наиболее вероятно, что метиланилин образуется в результате рекомбинации радикалов, образующихся в момент распада в «клетке». Это вытекает

из того, что выход алкиланилинов при разложении различных жирноароматических триазенов практически не зависит от реакционной способности алкильных свободных радикалов, возникающих в результате распада триазенов⁽⁵⁾. Кроме того, образование метиланилина за счет рекомбинацион-

Таблица 2

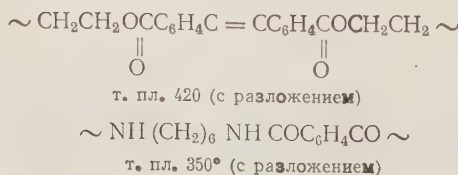
Выход основных продуктов превращения свободных радикалов при разложении метилфенилтриазена в различных средах. Концентрация триазена 10%. Температура 110°

Содержание полимера в изопропилбензоле, вес. %		Выход, % от теории	
полиизобутилен	полистирол	CH ₄	CH ₃ NHC ₆ H ₅
—	—	49,0	15,0
5	—	47,5	
50	—	35,5	
66	—	27,0	
—	5	45,0	43,5
—	50	28,0	
—	90	9,5	

ной весовой концентрации различных пилбензоле выход метана тем ниже, чем выше молекулярный вес полимера (см. табл. 3).

Приведенные данные свидетельствуют о существенном влиянии вязкости среды на эффективность протекания взаимодействия в клетке. Результаты настоящей работы позволяют рассмотреть вопрос о возможном влиянии агрегатного состояния на термическую устойчивость веществ, содержащих лабильные связи (см. табл. 1), а также полимеров, которые обладают высокой температурой размягчения. Различия в поведении соединений подобного рода в твердом состоянии и в растворе (или в расплаве) может быть объяснено особенно высокой ролью эффекта клетки в твердом состоянии. Рассмотрение фактов, касающихся термической устойчивости высокоплавких полимеров, делает этот вывод особенно убедительным.

Как известно, полипараксилилен $\sim \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}_6\text{H}_4\text{C} = \text{CC}_6\text{H}_4\text{COCCH}_2\text{CH}_2 \sim$, температура плавления которого достигает 425°, разлагается лишь после перехода в расплавленное состояние. В растворе этот полимер подвергается значительному разложению уже при 302°⁽⁶⁾. Существует ряд других полимеров, обладающих высокой температурой плавления и являющихся устойчивыми до достижения точки плавления, например:



ных актов вне клетки не представляется возможным из-за высокой активности метильного радикала и реакции взаимодействия с изопропилбензолом.

Нами установлено, что при проведении разложения метилфенилтриазена в системах углеводород-полимер выход метана понижается с увеличением вязкости среды. Одновременно с этим, как это было показано на системе полистирол-кумол, возрастает выход продукта первичной рекомбинации, именно метиланилина (см. табл. 2).

Заклучение, что уменьшение выхода метана связано с повышением вязкости, а не с уменьшением количества изопропилбензола подтверждается следующими данными. Нами показано, что при рав-

образцов полистирола в изопро-

Таблица 3

Влияние молекулярного веса полимера на выход метана при разложении метилфенилтриазена

Содержание полистирола в изопропилбензоле, вес. %	Молекулярный вес полимера	Выход CH ₄ , % от теории
66	600 000	20
66	200 000	30

Очевидно, мы имеем здесь дело с «перегретыми» полимерами, начинающими подвергаться деструктивному распаду только после перехода через температуру стеклования, когда вязкость системы резко понижается. Можно полагать, что в жестких системах (ниже T_g или ниже температуры плавления для кристаллических полимеров) первичные термические акты разрыва связей С — С не вызывают деполимеризации, именно благодаря эффекту клетки, возвращающему систему в исходное состояние. Только переход в эластическую область создает условия процесса деструкции, что проявляется в резком падении термостабильности полимеров выше температуры их размягчения или плавления.

Исходя из высказанных соображений, следует принять, что термостабильность полимеров, которые характеризуются высокой температурой плавления, должна претерпевать резкие скачки при переходе из твердого состояния в эластическое и из эластического состояния — в раствор.

В последнем случае термостабильность полимера определяется прочностью скелетных связей полимерной цепи. Упомянутый выше факт, указывающий на понижение термической устойчивости полипараксилилена в растворе, говорит в пользу данной точки зрения.

На основе этих представлений можно сделать вывод, что задача повышения термостабильности карбоцепных полимеров в застеклованном состоянии сводится прежде всего к необходимости повышения температуры их плавления. Для каучукоподобных полимеров, в которых эффект клетки проявляется в меньшей степени, высокая термостабильность может быть, по-видимому, достигнута только за счет прочности скелетных связей основной цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
4 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2661 (1949). ² P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1686 (1946). ³ Синтез органических препаратов, **3**, ИЛ, 1952, стр. 377. ⁴ C. Marvel, N. Nichols, J. Org. Chem., **6**, 296 (1941). ⁵ Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, ЖОХ, **24**, 1775 (1954). ⁶ L. Auspos, C. Vignam et al., J. Pol. Sci., **15**, 19 (1955). ⁷ R. Hill, Fibres from Synthetic Polymers, Amsterdam, 1953, p. 317. ⁸ J. Butler, D. McGowan, W. Toland, Am. пат. 2657195, 1953; Chem. Abstr., **48**, 1019 (1954).

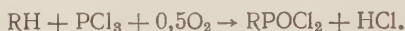
В. К. КУСКОВ, Г. Ф. БЕБИХ и А. Д. ЯРОШЕНКО
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ
КИСЛОТ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 5 XI 1957)

Исследуя эфиры борной кислоты, мы нашли, что они не реагируют с треххлористым фосфором даже при кипячении. Хлорокись фосфора легко разлагает борные эфиры при нагревании на водяной бане по уравнению

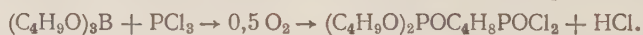


При 0° эта реакция протекает очень медленно. Хлористый водород с боратами первичных и вторичных спиртов не реагирует ⁽¹⁾. Поэтому мы предположили, что вполне возможно фосфорилировать борные эфиры по реакции Соборовского, Зиновьева и Энглина ⁽²⁾



Реакция первоначально была предложена для фосфорилирования углеродных водов и позже распространена на галоидалкилы, простые эфиры и некоторые другие соединения.

В настоящей работе мы нашли, что борные эфиры (их получали из соответствующих спиртов ⁽³⁾) легко вступают в эту реакцию. Реакция протекает успешно лишь при хорошем охлаждении смеси. Без этого протекает простое окисление треххлористого фосфора в хлорокись, и фосфорилированных продуктов получается очень мало или даже не получается совсем. Сначала реакция фосфорилирования была изучена на примере трибутилбората и триизобутилбората. Схематически она может быть представлена в виде



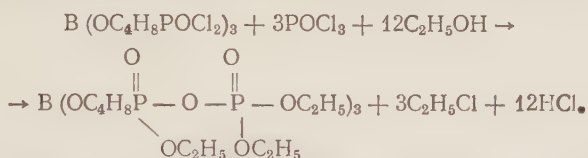
В оптимальном варианте на 1 моль трибутилбората берется 4 моля треххлористого фосфора. Очевидно, фосфорилируется более чем одна бутильная группа трибутилбората, так как выход оксибутилфосфиновой кислоты 60% — если считать, что теоретически возможно из 1 моля трибутилбората получить 3 моля оксибутилфосфиновой кислоты. Непосредственно фосфорилированный борный эфир оказался неустойчивым соединением. При попытке отогнать полученную при фосфорилировании триизобутилбората хлорокись фосфора оказалась, что около 80—100° начинается бурная реакция и реакционная масса застывает в твердую бесцветную смолу. При отгонке в вакууме при 15 мм отогнана хлорокись фосфора и смесь хлорангидридов среди них $\text{C}_4\text{H}_9\text{OPOCl}_2$. Остаток — густая слабоокрашенная масса — по содержанию хлора и фосфора близок к $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{POCl}_2)_3$, но с молекулярным весом около 300 (323 и 315 по двум определениям) вместо вычисленного 578. Видимо, частично протекает расщепление. Для выделения и очистки алкилоксифосфиновых кислот по окончании фосфорилирования выливали продукты реакции в воду со льдом и несколько раз выпаривали для удаления соляной и борной кислоты. Далее, по методу, предложенному Пэджем ⁽⁴⁾, отделяли фосфорную кислоту в виде магнийаммонийной соли и из фильтрата осаждали свинцовую соль соответствующей алкилоксифосфиновой кислоты. Разложением свинцовой соли сероводородом получали свободную оксифосфиновую кислоту.

α -Оксифосфиновые кислоты получили при фосфорилировании триметилбората и трибензилбората. Эти кислоты были получены и ранее ^(4, 5) и

соответствующих альдегидов. Аналитические данные совпали с приведенными в литературе. При фосфорилировании бутилбората получена кристаллическая оксибутилфосфиновая кислота, которая, в отличие от описанной в литературе α -оксибутилфосфиновой кислоты, с пятихлористым фосфором не образует хлорангидрида, а энергично реагирует с образованием твердого белого вещества, видимо,— продукта поликонденсации. Из триэтилбората удалось получить оксиэтилфосфиновую кислоту в виде нечистой свинцовой соли; она содержит фосфорную кислоту, хотя предварительно примесь фосфорной кислоты отделялась нами в виде магнийаммонийной соли. Очевидно, получается соль нестойкой β -оксиэтилфосфиновой кислоты, которая аналогично ранее полученному ее эфиру (⁶) легко расщепляется с образованием фосфорной кислоты. Прочие оксикалфосфиновые кислоты выделены в виде свинцовых солей, в свободном виде некристаллически и, возможно, представляют собой смеси изомеров. При нагревании фосфорилхлоридов борных эфиров этих кислот непосредственно после фосфорилирования они разлагаются, причем протекает энергичная реакция с выделением хлористого водорода.

При фосфорилировании изобутилбората был проведен опыт превращения полученных хлорангидридов в этиловые эфиры путем обработки этиловым спиртом в присутствии пиридина, аналогично методам получения эфиров фосфиновых кислот, опубликованным ранее (⁷).

Полученная смесь эфиров не перегонялась, и при попытке отогнать в вакууме триэтилфосфат даже наступала полимеризация. Сделан был также опыт получения пиродифосфата по методике Дворникова и Морилля (⁸), с тем чтобы получить по суммарному уравнению пиродифосфат типа:



Полученные несколько раз пиродифосфаты, однако, имели молекулярный вес 1300—1400, вместо вычисленного 963 и, очевидно, были полифосфатами.

Полученные эфиры, как показало испытание, оказывают весьма слабое инсектицидное действие на типичного вредителя сельскохозяйственных растений — амбарного долгоносика.

Экспериментальная часть

Реакция фосфорилирования борных эфиров проводится в трехгорлой конической колбе с обратным холодильником (закрытым хлоркальциевой трубкой), термометром, капельной воронкой и капилляром, через который из баллона пропускали кислород, высушенный хлористым кальцием и натронной известью.

В колбу помещали 0,1 моля борного эфира, охлаждали ее смесью льда с солью и начинали пропускать кислород через капилляр с такой скоростью, чтобы едва можно было считать пузырьки; практически за час проходит 2—3 л. Одновременно прикапывали в течение 2—2,5 час. из капельной воронки 0,4 моля (55 г) треххлористого фосфора — вначале очень медленно, так как реакция протекает энергично и возможно нежелательное повышение температуры. Температура реакции для различных эфиров приведена в табл. 1. После того как весь треххлористый фосфор добавлен, пропускают кислород до тех пор, пока температура не перестанет повышаться, и затем еще 30 мин., после чего заканчивают процесс. Не позволяя реакционной смеси нагреться, ее выливают тонкой струей при перемешивании в 1,5 л холодной воды и перемешивают до растворения (гидролиза). Далее несколько раз упаривают раствор на водяной бане до полного удаления хлористого водорода (пары не должны реагировать с конго-бумажкой).

Борный эфир	Температура, °С	Оксиалкил- фосфиново- кислый сви- нец		Оксиалкил- фосфиновая кислота		Анализ *
		г	% теор.	г	% теор.	
Метилловый	0	57,2	54,4	12	41,7	Т. пл. 85°; лит. данные (4) 85° Найдено %: Р 9,33 $\text{CH}_3\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 9,41
Этиловый	0	17,0	17,0	—	—	Найдено %: Р 8,95 $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 9,35
Пропиловый	0—7	43	41,6	—	—	Найдено %: Р 8,63 $\text{C}_3\text{H}_7\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 8,97
Бутиловый	4	66,5	60,0	21	51,2	Найдено %: Р 8,48 $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 8,65
Изобутиловый	0	41	37,4	—	—	Найдено %: Р 8,48 $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 8,65
Изоамиловый	6—12	47	37,8	—	—	Найдено %: Р 8,11 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 8,30
Вторичноокси- ловый (окта- пол-2)	5	22	17,0	—	—	Найдено %: Р 8,46; 8,1 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 7,51
Циклогексило- вый	25	45	39,2	31,6	29,2	Т. пл. 137°. Найдено %: Р 7,75; 7,9 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 8,05
Бензиловый	0	31	23,7	—	—	Анилиновая соль т. пл. 200—201°. лит. данные (9) 201—202°. Найдено %: Р 7,86; 7,89 $\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_4\text{Pb}$. Вычислено %: Р 7,83

* Все анализы на содержание Р относятся к свинцовым солям оксиалкилфосфиновых кислот

Далее разбавляют смесь до объема 200—300 мл, добавляют аммиака слабощелочной реакции и осаждают фосфорную кислоту 10 % раствором азотнокислого магния. Через 12 час. отфильтровывают и промывают водой выпавший магнийаммонийфосфат.

Фильтрат и промывные воды соединяют и осаждают 20 % раствором азотата или нитрата свинца до полноты осаждения. Свинцовую соль отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой, высушивают на воздухе и, наконец, при 110—115° — в сушильном шкафу. Для выделения свободной оксиалкилфосфиновой кислоты свинцовую соль, не высушивая, взбалтывают с 200 мл воды, а затем сероводородом осаждают в течение 5 час. сернистый свинец. Осадок сернистого свинца отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат проверяют, пропуская сероводород, на полноту осаждения, упаривают на водяной бане и выпавшую оксиалкилфосфиновую кислоту высушивают в эксикаторе над пятиокисью фосфора. Результаты сведены в табл. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1951, 2545; C. R. Kinney, H. T. Thompson, L. C. Cheney, J. Am. Chem. Soc., 57, 2396 (1935). ² Л. З. Сдобровский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, 67, 293 (1949); 73, 333 (1950). W. J. Jenzen, J. O. Clayton, J. Am. Chem. Soc., 70, 3880 (1948). ³ В. К. Кусков, В. А. Жукова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 734. ⁴ H. J. Page, J. Chem. Soc., 1912, 423 (1912). ⁵ W. Fossec, Monatsh., 7, 20 (1886); М. И. Кабачник, Успехи хим., 16, 4, 403 (1937); М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 185. ⁶ Г. В. Челинцев, В. К. Кусков, ЖОХ, 16, 1481 (1946). ⁷ A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc., 70, 3882 (1948). ⁸ M. N. Dvornikoff, H. L. Moril Anal. Chem., 20, 935 (1948). ⁹ J. B. Conant, A. D. Macdonald, J. Am. Chem. Soc., 42, 2337 (1920).

А. Л. ЛИБЕРМАН, Г. В. ЛОЗА, ЧЖАН МИН-НАНЬ и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ *n*-ПЕНТАНА И *n*-ГЕКСАНА
С ОБРАЗОВАНИЕМ ПЯТИЧЛЕННОГО ЦИКЛА

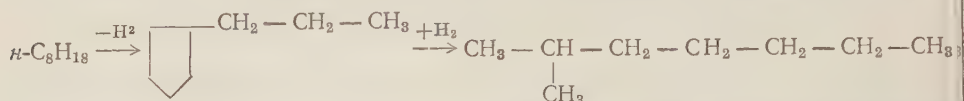
В ряде работ, опубликованных за последние годы, нами было показано, что парафиновые углеводороды в присутствии платинированного угля гладко циклизуются в гомологи циклопентана (¹⁻⁵). При этом оказалось, что выходы циклопентановых углеводородов существенно зависят от строения исходных парафиновых углеводородов. Так, при 310° и объемной скорости пропускания 0,2 час⁻¹ выход гомологов циклопентана на свежем препарате катализатора составляет: из изооктана 25—35%, из 3-этилпентана 12% и из *n*-октана 3—5%. Можно было думать, что парафины нормального строения циклизуются с примерно одинаковой скоростью, так как *n*-гептан и *n*-октан в несколько других условиях дали одинаковый выход продуктов циклизации (¹). Поэтому было интересно сравнить *n*-октан с *n*-гексаном и *n*-пентаном. Особенно интересным был последний углеводород, так как в реакции циклизации с образованием пятичленного кольца он представляет собой исключение в свете термодинамических данных. Действительно, в термодинамически равновесной смеси *n*-пентана с циклопентаном при 500° К и атмосферном давлении циклопентан должен содержаться в количестве лишь 8%, тогда как в равновесных смесях *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-октана с соответствующими полиметиленами содержание циклопентановых углеводородов будет составлять 30—40% (³).

Проведенное нами исследование показало, что *n*-пентан действительно ведет себя иначе, чем все его изученные гомологи, тогда как *n*-гексан циклизуется подобно *n*-октану. Так, при 310° и объемной скорости 0,2 час⁻¹ даже над свежеприготовленным катализатором *n*-пентан совершенно не изменялся, тогда как *n*-гексан циклизовался на 3,5—4,5%. Более того, *n*-пентан не подвергался циклизации даже при 330°, и лишь при 350° он вступал в эту реакцию, но и при такой относительно высокой температуре выход циклопентана был невелик. Между тем, катализатор был достаточно активен, так как на отдельной его порции при 310° и объемной скорости 0,2 час⁻¹ изооктан циклизовался на 30%.

Чтобы подтвердить, что в рассматриваемых случаях действительно получаются ожидаемые продукты циклизации, углеводороды пропускались, каждый над отдельной порцией катализатора, в течение нескольких дней. *n*-Пентан пропусклся при 350°, *n*-гексан — при 310°; объемная скорость была одинаковой, а именно 0,2 час⁻¹. Полученные катализаты, после определения констант и хроматографирования, разгонялись на эффективных колонках. Из катализата *n*-пентана был выделен индивидуальный циклопентан, имевший, судя по константам, степень чистоты около 99%. Из катализата *n*-гексана был выделен концентрат, содержащий, на основании анализа с помощью спектров комбинационного рассеяния *, около 95% метилциклопентана.

* Спектры комбинационного рассеяния катализаторов были исследованы Х. Е. Стерным, которому мы выражаем свою благодарность за товарищескую помощь.

Весьма любопытно, что в головной фракции разгонки продуктов превращения *n*-пентана было обнаружено по спектрам комбинационного рассеяния 25—30 % изопентана (1,7 % на весь катализат). До сих пор надежного доказательства возможности изомеризации парафиновых углеводородов в присутствии платинированного угля в литературе не встречалось. Правда, в 1937 г. Ю. К. Юрьев и П. Я. Павлов ⁽⁶⁾ сообщили, что *n*-октан в токе водорода изомеризуется в присутствии этого катализатора в смесь изопарафинов, и эта работа часто упоминается в монографической литературе. Однако в свете наших работ по циклизации парафинов в циклопентан можно было бы думать, что изопарафины в работе этих авторов могли быть и вторичными продуктами: результатом циклизации *n*-октана и последующего гидрогенолиза циклопентановых углеводородов, например:



Поскольку при гидрогенолизе циклопентана может образоваться только *n*-пентан, появление изопентана в катализате обязано, очевидно, прямой изомеризации.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и катализаторы. *n*-Пентан и *n*-гексан были получены хроматографированием продажных препаратов этих углеводородов, а затем перегонкой на колонке эффективностью 1000 т. т. После перегонки они имели следующие константы:

	Т. кип., °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
<i>n</i> -Пентан	36,1	1,3575	0,6262
<i>n</i> -Гексан	69,0	1,3749	0,6594

Эти значения практически совпадают с наиболее надежными литературными данными ⁽⁷⁾.

В качестве катализатора служили два образца платинированного угля (20 % Pt), приготовленные по прописи Н. Д. Зелинского и М. Б. Туровой-Поляк ⁽⁸⁾. Для сравнения активности катализаторов с ранее применявшимися образцами небольшие порции катализаторов (10 мл) испытывались по изооктану при 310° и объемной скорости 0,2 час⁻¹. После хроматографирования катализаты имели n_D^{20} 1,3975 и 1,3962, что отвечает 30- и 24 %-му выходу 1,1,3-триметилциклопентана, соответственно. На первом из образцов изучалась циклизация *n*-пентана, на втором циклизовался *n*-гексан.

Циклизация *n*-пентана. Над 60 мл катализатора было проведено 6 опытов продолжительностью 2—4,5 часа. Каждый раз пропускалась свежая порция *n*-пентана при 350° и объемной скорости 0,2 час⁻¹ без газа-носителя. Для каждого катализата определялись показатель преломления, удельный вес и бромное число. Затем пропусканием через силикагель катализаты освобождались от непредельных, после чего снова определялись показатель преломления и удельный вес. Содержание непредельных находилось по бромным числам, а циклопентана — на основании аддитивности показателей преломления и удельных объемов ⁽⁹⁾ как среднее из этих двух величин. Результаты исследования катализаторов до и после хроматографирования приведены в табл. 1.

Хроматографированные катализаты из всех опытов были соединены. В результате получилось 107,0 г катализата с n_D^{20} 1,3593, что приблизительно отвечает содержанию 3,7 % циклопентана. Катализат был разогнан на колонке эффективностью 100 т. т., а остаток от этой разгонки был разогнан далее на колонке эффективностью 35 т. т. Сводные результаты разгонки даны в табл. 2. При исследовании фракции I с помощью спектров комбина-

Выходы и свойства катализаторов *n*-пентана

№ опыта	Пропущено <i>n</i> -пентана, г	Свойства катализаторов							
		до хроматографирования					после хроматографирования		
		выход, г	n_D^{20}	d_4^{20}	бромное число	содержание непредельных, %	n_D^{20}	d_4^{20}	содержание цикlopентана *, %
1	28,8	28,0	1,3612	0,6328	7,3	3,3	1,3593	0,6312	4,2
2	29,4	27,0	1,3605	0,6325	9,9	4,4	1,3592	0,6314	4,2
3	31,3	30,0	1,3602	0,6307	9,0	4,0	1,3592	0,6303	3,7
4	12,5	11,3	1,3604	0,6313	8,0	3,6	1,3590	0,6301	3,3
5	24,1	23,8	1,3603	0,6315	9,3	4,1	1,3592	0,6311	4,1
6	27,5	26,5	1,3600	0,6302	9,5	4,2	1,3590	0,6294	3,0

* Вычисляется как среднее из найденных по показателям преломления и удельным объемам.

Таблица 2

Результаты разгонки катализатора *n*-пентана *

№ фракции	Пределы кипения, °C (при 760 мм рт. ст.)	Выходы фракций, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание цикlopентана %
I	29,5—36,1	3,9	1,3560	0,6235	—
II	36,1	4,7	1,3575	0,6262	—
III	36,1	77,9	1,3575	0,6262	—
IV	36,1	2,3	1,3575	0,6262	—
V	36,1	0,9	1,3575	0,6262	—
VI	36,1—49,2	1,4	1,3945	0,7071	69
VII **	49,2	2,9	1,4063	0,7438	99
Остаток	—	0,3	1,4063	—	99
Собрано в ловушке	—	2,3	1,3565	0,6248	—
Потери	—	3,4			
Итого... 100,0					

* Фракции I—IV собраны на колонке эффективностью 100 т. т., остальные фракции — на колонке эффективностью 35 т. т.

** Анилиновая точка этой фракции 16,0°.

ционного рассеяния были обнаружены все основные линии изопентана, содержание которого равнялось 25—30 %, что составляет 1,7 % на катализат. Расчет, произведенный в допущении аддитивности показателей преломления изопентана и *n*-пентана, привел к близкой величине (2,1 %).

Константы фракции VII этой разгонки очень близки к константам цикlopентана. По наиболее надежным литературным данным этот углеводород имеет свойства: т. кип. 49,262°/760 мм; n_D^{20} 1,40645; d_4^{20} 0,74538⁽⁷⁾; анилиновая точка 15,8°⁽⁹⁾. Еще ближе к константам фракции VII оказываются полученные расчетом константы для смеси из 99 % цикlopентана и 1 % *n*-пентана: n_D^{20} 1,4061; d_4^{20} 0,7440 и анилиновая точка 16,3°.

Циклизация *n*-гексана. Над 45 мл катализатора было проведено 9 опытов продолжительностью по 5 час. Каждый раз пропускалась свежая порция *n*-гексана при 310° и объемной скорости 0,2 час⁻¹ без газа-носителя. Вся дальнейшая обработка катализаторов и определение содержания в них олефинов и цикланов производилась так же, как и в случае *n*-пентана. Содержание бензола в катализате вычислялось по изменению показателя преломления до и после хроматографии. Полученные результаты сведены в табл. 3.

Выходы и свойства катализаторов *n*-гексана

№ опыта	Пропущено <i>n</i> -гексана, г	Свойства катализаторов						Состав катализаторов, %			
		до хроматографирования				после хроматографирования		олефины	бензол	метилциклопентан	<i>n</i> -гексан
		выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	бромное число	n_D^{20}	d_4^{20}				
1	29,4	91,1	1,3774	0,6648	0,9	1,3765	0,6627	0,5	1,0	4,5	94,0
2	28,9	93,4	1,3774	0,6648	1,3	1,3763	0,6623	0,7	1,3	4,0	94,0
3	30,3	93,1	1,3772	0,6637	1,2	1,3761	0,6619	0,6	1,0	3,4	95,0
4	28,6	93,3	1,3770	0,6635	1,0	1,3760	0,6615	0,5	1,1	3,0	95,4
5	27,2	96,6	1,3768	0,6631	1,2	1,3759	0,6613	0,6	1,0	2,9	95,5
6	30,1	93,3	1,3768	0,6630	1,2	1,3758	0,6608	0,6	1,1	2,2	96,1
7	29,7	99,6	1,3768	0,6630	1,3	1,3758	0,6609	0,7	1,0	2,5	95,8
8	28,9	93,4	1,3767	0,6628	1,4	1,3756	0,6608	0,8	1,1	1,9	96,2
9	29,4	90,0	1,3767	0,6628	1,3	1,3756	0,6608	0,7	1,1	1,9	96,3

Разгонка на колонке соединенного хроматографированного катализатора (185,3 г) с n_D^{20} 1,3760 (3,1 % метилциклопентана) производилась с флегмовыми числами: 240 на участках подъема температуры и 100 на плато. Результаты представлены в табл. 4. Как показывают константы, метилциклопентан сконцентрировался в остатке, содержащем по показателю преломления 94,7 %, а по удельному объему 96,1 % этого углеводорода. Анализ остатка с помощью спектров комбинационного рассеяния также показал, что он состоит из 95 % метилциклопентана и 5 % *n*-гексана.

Таблица 4

Результаты разгонки катализатора *n*-гексана

№ фракции	Пределы кипения, °С (760 мм рт. ст.)	Выходы фракций, %	n_D^{20}	d_4^{20}
I	56,6—67,6	1,0	1,3760	0,6614
II	67,6—68,9	1,5	1,3748	—
III	68,9—69,2	86,1	1,3749	—
IV	69,2	0,7	1,3754	—
Остаток	—	2,6	—	—
Потери	—	8,1	—	—

тан сконцентрировался в остатке, содержащем по показателю преломления 94,7 %, а по удельному объему 96,1 % этого углеводорода. Анализ остатка с помощью спектров комбинационного рассеяния также показал, что он состоит из 95 % метилциклопентана и 5 % *n*-гексана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26 II 1958

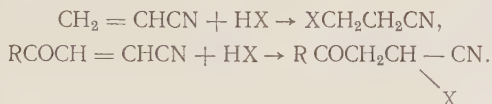
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 95, 77 (1954).
² Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, 95, 281 (1954).
³ А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, 105, 727 (1955).
⁴ А. Л. Либерман, Т. В. Васина, Б. А. Казанский, ДАН, 117, 430 (1957).
⁵ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, И. В. Гостунская, Хим. наука и промышл., 2, 172 (1957).
⁶ Ю. К. Юрьев, П. Я. Павлов, ЖОХ, 7, 97 (1937).
⁷ F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh 1953.
⁸ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Избр. тр. акад. Н. Д. Зелинского, 2, Изд. АН СССР, 1941, стр. 150, 224.
⁹ Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 29.

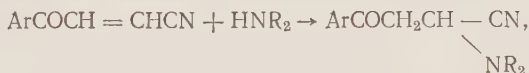
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ β -ЦИАНВИНИЛКЕТОНОВ С ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

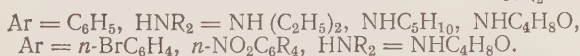
В недавно опубликованной работе мы сообщили ⁽¹⁾ о синтезе неизвестных ранее производных акрилонитрила- β -цианвинилкетон. Уже предварительные результаты изучения взаимодействия этих соединений с нуклеофильными реагентами демонстрируют высокую электрофильную активность их двойной связи. Многие из них присоединяют амины, фенолы, ацетоуксусный и малоновый эфиры*. Интересно отметить, что группой, определяющей ориентацию присоединения, из двух соперничающих групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ — служит карбонильная группа и что присоединение протекает в направлении, обратном тому, которое имеет место в реакциях цианэтилирования акрилонитрилом:



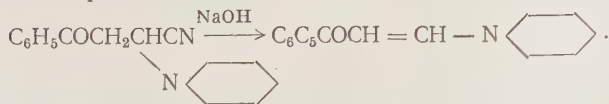
Это обуславливает совершенно иные синтетические возможности при использовании β -цианвинилкетон (β -ацилакрилонитрилов). В данной статье мы описываем реакции β -цианвинилкетон с вторичными аминами. Интересное различие проявляют ароматические и жирные β -цианвинилкетон. Арил- β -цианвинилкетон дают продукты присоединения аминов (даже в присутствии большого избытка амина) по двойной связи. Нами были получены продукты присоединения диэтиламина, пиперидина и морфолина с некоторыми арил- β -цианвинилкетонами:



где

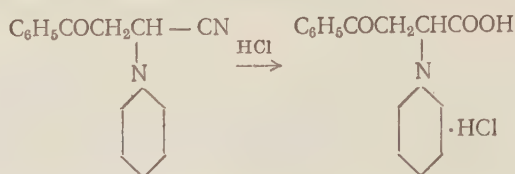


Получающиеся продукты присоединения являются хорошо кристаллизующимися веществами, которые, однако, изменяются при длительном хранении, что сказывается на анализе. При действии щелочей эти продукты присоединения аминов к арил- β -цианвинилкетонам отщепляют синильную кислоту и дают арил- β -аминовинилкетон, которые могут быть получены из арил- β -хлорвинилкетон. Следовательно, продукты присоединения представляют собой нитрилы α -амино- α -кетокислот. Так, при действии рассчитанного количества спиртовой щелочи на нитрил α -(*N*-пиперидил)- β -бензоилпропионовой кислоты образуется фенол- β -(*N*-пиперидил)- β -винилкетон, идентичный с полученным встречным синтезом из фенол- β -хлорвинилкетона и пиперидина:



* Этот материал будет публиковаться позже.

При действии концентрированной соляной кислоты на нитрил α -(N-пиперидил)- β -бензоилпропионовой идет гидролиз с образованием соответствующей кислоты, которая выделялась нами в виде устойчивого хлоргидрата. Действием окиси этилена на этот хлоргидрат была выделена α -(N-пиперидил)- β -бензоилпропионовая кислота, идентичная с полученной встречным синтезом из β -бензоилакриловой кислоты и пиперидина (2).



При проведении гидролиза нитрила α -(N-морфолил)- β -бензоилакриловой кислоты в этих же условиях получен амид соответствующей кислоты.

Следует отметить, что химия β -ароилакриловых кислот, известных очень давно, развивалась слабо. Вопрос о строении продуктов присоединения аммиака и аминов к бензоилакриловой кислоте долгое время оставался нерешенным. Одни считали их α -амино- (2-4), другие β -амино- γ -кетокислотами (5, 6). Недавно Кромвель с сотрудниками показал, правда довольно сложным путем, что они являются α -амино- γ -кетокислотами (2). Наш путь доказательства очень прост и может быть использован в дальнейшем для установления строения других продуктов присоединения по двойной связи β -цианвинилкетонов и β -ацилакриловых кислот.

Иначе ведет себя в аналогичных условиях метил- β -цианвинилкетон. С диэтиламином и пиперидином он обменивает CN-группу на amino-группу и дает соответствующие метил- β -диэтиламино- и метил- β -пиперидил-винилкетоны, идентичные с продуктами взаимодействия метил- β -хлорвинилкетона с этими же аминами (7):



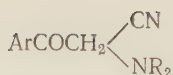
где $\text{HNR}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{NHC}_5\text{H}_{10}$.





С гидразином, подобно метил- β -хлорвинилкетону, метил- β -цианвинилкетон дает 3-метилпиразол (8). Таким образом, в этом случае CN-группа проявляет псевдогалогенные свойства. Следует сопоставить это с проявлением псевдогалогенных свойств CN-группой нитрила пировиноградной кислоты (9), находящегося с метил- β -цианвинилкетон в отношениях винылогии. Вместе с тем описанные результаты, естественно, ведут к предположению, что при обмене CN-группы в первую стадию происходит присоединение амина по двойной связи и затем отщепление синильной кислоты. Окончательное суждение о механизме реакции замещения CN-группы требует специального исследования.

Экспериментальная часть

1. Получение нитрилов α -амино- β -ароилпропионовой кислоты. К раствору 0,1 моля арил- β -цианвинилкетона в минимальном количестве бензола добавлено 0,2 моля амина при охлаждении водой. В случае диэтиламина применяется сильное охлаждение. Реакция проходит очень быстро с разогреванием. Выпавшие кристаллы отфильтрованы и на фильтре промыты петролейным эфиром. При выпаривании и маточника получено еще дополнительное небольшое количество нитрилов α -амино- β -ароилпропионовой кислоты. Данные по синтезу сведены в табл. 1.

2. Получение фенил- β -(N-пиперидил)-винилкетона из нитрила α -(N-пиперидил)- β -бензоилпропионовой кислоты. 1 г нитрила α -(N-пиперидил)- β -бензоилпропионовой кислоты встряхивался в течение 2 час. с 0,2 г щелочи натрия в 10 мл абс. спирта. Выпадает осадок цианистого натрия. К реакционной массе



№№ п.п.	Ar	—NR ₂	Т. пл. в °С	Вы- ход в %	Данные анализа							
					С		Н		N		Br	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	C ₆ H ₅ —	—N (C ₂ H ₅) ₂	79—81 (из петр. эф.)	62	72,92	73,00	8,05	7,87				
2	C ₆ H ₅ —	—N 	135 из сп.	95	74,29	74,38	7,63	7,43	11,45	11,57		
3	C ₆ H ₅ —	—N 	130—132 из сп.	93	68,71	68,85	6,46	6,55	11,50	11,47		
4	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	—N 	155—156 из сп.	83,5	51,91	52,01	4,73	4,64	8,72	8,66	24,79	24,76
5	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	—N 	150—153 из аце- тона	81,3	58,36	58,13	5,28	5,19	14,80	14,53		

добавлен абс. эфир для удаления непрореагировавшего исходного вещества. Осадок отфильтрован. Фильтрат разбавлен 70 мл воды и извлечен эфиром. После сушки над сульфатом натрия эфир выпарен. Выход фенил-β-(N-пиперил)-винилкетона 0,75 г (85,2% теории), т. пл. 86—89° (из спирта и петролейного эфира). Смешанная проба с заведомым образцом, полученным из фенил-β-хлорвинилкетона и пиперидина по методике Кочеткова (7), депрессии температуры плавления не дает.

Найдено %: С 78,28; Н 7,82
C₁₄H₁₇ON. Вычислено %: С 78,13; Н 7,90

3. Гидролиз нитрила α-(N-пиперидил)-β-бензоилпропионовой кислоты. 3 г нитрила растворялись в 25 мл конц. соляной кислоты. Наблюдалось сильное разогревание, через 30—40 мин. выпадал осадок, который вновь растворялся при стоянии. Образовался красный раствор. Через сутки реакционная масса упарена до объема ~10 мл. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, промыты на фильтре конц. соляной кислотой и небольшим количеством холодного спирта. Выход хлоргидрата α-(N-пиперидил)-β-бензоилпропионовой кислоты 3 г (81% теории), т. пл. 140—143° (из метанола).

Найдено %: С 60,54; Н 6,75; N 4,97
C₁₅H₂₀O₃NCI. Вычислено %: С 60,50; Н 6,77; N 4,70

α-(N-пиперидил)-β-бензоилпропионовая кислота получена из хлоргидрата обработкой окисью этилена, т. пл. 166—167,5° с разл. (из спирта). Смешанная проба с образцом, полученным из β-бензоилакриловой кислоты и пиперидина (2), депрессии температуры плавления не дает.

4. Гидролиз нитрила α-(N-морфолил)-β-бензоилпропионовой кислоты. Гидролиз проводился в тех же условиях. Выход хлоргидрата амида α-(N-морфолил)-β-бензоилпропионовой кислоты 80% теории, т. пл. 148—150° с разложением (из метанола).

Найдено %: С 56,23; Н 6,54; N 9,63; Cl 11,75
C₁₄H₁₉O₃N₂Cl. Вычислено %: С 56,29; Н 6,36; N 9,38; Cl 11,89

5. Взаимодействие метил-β-цианвинилкетона с диэтиламино. К раствору 3,4 г метил-β-цианвинилкетона в 20 мл абсолютного эфира добавлено 3 г диэтиламина. Наблюдается разогревание.

Через 30 мин. эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Выход метил-β-диэтиламиновинилкетона 4 г (74% теории), т. кип. 133°/12 мм, n_D^{20} 1,5370. Пикрат: т. пл. 114—116°. Литературные данные: т. кип. 125°/6 мм, n_D^{20} 1,5378; пикрат: т. пл. 115—116° (7).

6. Взаимодействие метил-β-цианвинилкетона с пиперидином. Аналогичным путем получен метил-β-(N-пиперидил)-винилкетон при взаимодействии 4 г метил-β-цианвинилкетона и 4 г пиперидина. Т. кип. 156°/7 мм, n_D^{20} 1,5718. Пикрат: т. пл. 121—122°. Литературные данные: т. кип. 154—155°/7 мм, n_D^{20} 1,5730; пикрат т. пл. 122—123° (7).

7. Взаимодействие метил-β-цианвинилкетона с гидразином. При реакции 4 г метил-β-цианвинилкетона с 5 мл гидразингидрата в 10 мл эфира по методике, описанной для синтеза 3-метилпиразола на основе метил-β-хлорвинилкетона (8), получен 3-метилпиразол. Выход 0,5 г, т. кип. 205—206°/756 мм, n_D^{21} 1,4960. Пикрат: т. пл. 142—143°. Литературные данные: т. кип. 204—206°/755 мм, n_D^{14} 1,4935. Пикрат: т. пл. 141—141,5° (8).

Поступило
28 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, 115, № 2, 315 (1957).
² N. H. Cromwell, P. L. Greger, K. E. Cook, J. Am. Chem. Soc., 78, 4412 (1956).
³ J. Bougault, Ann. Chim., 15, 498 (1908). ⁴ M. M. Fraser, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1950, 2245. ⁵ J. Bougault, P. Chabrier, C. R., 226, 1378 (1948).
⁶ R. Delaby, P. Chabrier, S. Danton, C. R., 230, 212 (1950); 237, 1420 (1953). ⁷ Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991. ⁸ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 350. ⁹ A. K. Kiang, F. G. Mann, A. Thorpe, J. Am. Chem. Soc., 78, 1319 (1956).

И. Г. РЫСС

**КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ФТОРИСТОГО БОРА ***

(Представлено академиком А. В. Тсипчевым 5 II 1958)

Нами найдено, что кинетика гидролиза соединений $F_3B : Am$, где Am — амин, не только количественно, но и качественно зависит от природы амина.

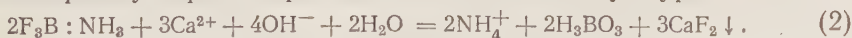
Первая аналитически определяемая стадия гидролиза изученных соединений, по-видимому, необратима и описывается уравнением



В нейтральной и кислой среде реакция (1) осложняется частичным превращением BF_3OH^- в BF_4^- (1); в щелочной среде BF_3OH^- испытывает быстрое количественное разложение до бората и фторида.

Разложение трифторопиридинбора $F_3B : NC_5H_5$ в щелочной среде является относительно быстрой реакцией первого порядка; гидролиз в нейтральной или кислой среде протекает с той же скоростью (2). Гидролиз $F_3B : NC_5H_5$ не ускоряется и присутствием ионов F^- , накапливающихся в щелочном растворе по мере разложения комплекса.

Выполненная ранее (3) попытка изучения кинетики гидролиза $F_3B : NH_3$ не привела к получению количественных данных из-за осложнений, вызываемых превращением BF_3OH^- в BF_4^- . В настоящей работе был применен новый метод изучения кинетики гидролиза $F_3B : NH_3$, основанный на определении концентрации $F_3B : NH_3$, оставшегося непрогидролизованным к данному моменту времени. Определение основано на медленности гидролиза $F_3B : NH_3$ в нейтральном или кислом растворах и быстром разложении его в сильнощелочной среде; охлажденная проба исследуемого раствора нейтрализовалась по метилоранжу в присутствии избытка $CaCl_2$, затем к пробе прибавлялся избыток титрованной щелочи до интенсивной окраски тимолфталеина, и через 10—15 мин. избыток щелочи оттитровывался кислотой по метилоранжу. При этом расход щелочи соответствует уравнению



Тот же метод был применен и при изучении кинетики гидролиза $F_3B : NH_2CH_3$.

Скорость гидролиза $F_3B : NH_3$ и $F_3B : NH_2CH_3$ мала; гидролиз протекает по уравнению первого порядка, и не катализируется и не замедляется ионами H^+ (при опытах в $\sim 0,25N$ HCl). В присутствии ионов F^- гидролиз обоих соединений ускоряется; одновременно тормозится образование BF_4^- . Скорость гидролиза в присутствии ионов F^- приблизительно пропорциональна их концентрации; при постоянной в течение опыта концентрации NaF гидролиз протекает как реакция первого порядка; однако определяемая при этом константа скорости k_F , является суммой двух величин:

$$k_F = k + k_2 [F], \quad (3)$$

где k — константа скорости гидролиза в воде, а k_2 — константа скорости процесса второго порядка (в $\text{мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$). Подкисление раствора NaF до pH 5,2 не устранило каталитического действия F^- .

* Опытная часть выполнена совместно с С. Л. Идельс.

Температурная зависимость констант скорости k хорошо подчиняется обычной зависимости

$$\lg k' \equiv \lg (0,4343k) = A - \frac{B}{T}. \quad (4)$$

Количественные характеристики кинетики гидролиза исследованных веществ представлены в табл. 1, в которую включены и данные для гидролиза BF_4^- (реакция первого порядка, катализируемая ионами H^+) (4), и вычисленные значения констант скоростей гидролиза при 25° .

Таблица 1

Исследованное соединение	Область температур, $^\circ\text{C}$	Коэффициенты уравнения (4)		0,4343 k при 25° , мин^{-1}	E , ккал.	ΔS^\ddagger энтроп. ед.
		A	B			
BF_4^- (разб. раствор)	20—80	7,11	3730	$3,98 \cdot 10^{-6}$	17,1	—34
BF_4^- (конц. раствор)	20—80	7,554	3921,5	$2,52 \cdot 10^{-6}$	17,95	—32
$\text{F}_3\text{B} : \text{NC}_5\text{H}_5$	0—30	12,82	4448	$7,94 \cdot 10^{-3}$	20,3	— 8,3
$\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_3$	25—80	14,70	5945	$5,75 \cdot 10^{-6}$	27,2	0,3
$\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_2\text{CH}_3$	70—100	15,95	6845	$9,8 \cdot 10^{-8}$	31,3	6,0

Вычисленная из температурной зависимости k_2 кажущаяся энергия активации процесса второго порядка E_2 для $\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_3$ практически совпадает с найденной для гидролиза; в изученном температурном интервале ($25-60^\circ$) на $\lg k_2$ 0,9 больше, чем $\lg k$. Для $\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_2\text{CH}_3$ зависимость $\lg k_2$ от температуры выражается уравнением

$$\lg k_2 = 13,64 - \frac{5600}{T}; \quad E_2 = 25,6 \text{ ккал.} \quad (5)$$

Гидролиз $\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_2\text{CH}_3$ резко ускоряется в насыщенных углекислым газом растворах NaHCO_3 ; гидролиз особо резко ускоряется, если из раствора удаляется углекислый газ, что приводит к увеличению отношения концентраций $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]^2$; следовательно, ионы CO_3^{2-} катализируют гидролиз сильнее, чем ионы HCO_3^- .

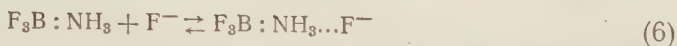
По нашим предварительным данным, гидролиз $\text{F}_3\text{B} : \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ катализируется ионами F^- и OH^- и протекает почти с такой же скоростью, как гидролиз $\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_2\text{CH}_3$. Скорость гидролиза $\text{F}_2\text{B} : \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ не могла быть изучена количественно, так как вещество плохо растворимо в воде; в растворах NaOH это вещество разлагается очень быстро, причем скорость разложения, по-видимому, лимитируется скоростью его растворения.

Обсуждение результатов. Так как скорость гидролиза $\text{F}_3\text{B} : \text{NC}_5\text{H}_5$ и BF_4^- не зависит от щелочности раствора, то она определяется скоростью сольволитической диссоциации комплексов; высокая электроотрицательность фтора и строение электронной оболочки бора дают основания считать эти процессы нуклеофильными замещениями $\text{S}_{\text{N}}1$. То же относится к гидролизу комплексов BF_3 с NH_3 и с NH_2CH_3 ; они быстро разлагаются в сильнощелочной среде, но скорость их гидролиза не определяется ионами OH^- , возникающими при диссоциации воды — это доказывается тем, что гидролиз комплексов не замедляется присутствием HCl .

Ускорение гидролиза комплексов BF_3 с NH_3 и с NH_2CH_3 в присутствии ионов F^- не является результатом протекания реакции по механизму, обычно принимаемому для процессов $\text{S}_{\text{N}}2$ (атаки комплексов ионом F^- , замещающим амин), так как в этом случае разложение комплексов сопровождалось бы образованием эквивалентных количеств BF_4^- , что противоречит опыту; помимо того, замещение амина на F^- или на более нуклеофильный OH^- должно было бы легче происходить в менее прочном комплексе BF_3 с пиридином.

Каталитическое действие F^- может быть объяснено следующей гипотезой. Координирование аммиака фтористым бором, сопровождающееся оттяги-

занием электронной пары от N к В, повышает кислотные свойства водорода аммиака и способность его к образованию водородных связей (проявляющуюся, например, в способности $F_3B : NH_3$ присоединять молекулы аммиака ⁽⁵⁾). В связи с этим в растворе существует быстро устанавливающееся равновесие



Присоединение отрицательного иона должно ослаблять связь $B \leftarrow N$ в комплексе и облегчать сольволитическую диссоциацию его; если этот процесс также протекает по механизму S_N1 , то общая скорость гидролиза $F_3B : NH_3$ должна выражаться уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = kC + k_2C [F^-] = k_F C, \quad (7)$$

где C — концентрация $F_3B : NH_3$. Из уравнения (7) вытекает уравнение (3). Константа k_2 является произведением константы скорости гидролиза $BF_3 : NH_3 \dots F^-$ и константы равновесия его образования; кажущаяся энергия активации E_2 является, следовательно, суммой энергии активации и энthalпии образования $F_3B : NH_3 \dots F^-$ из $F_3B : NH_3$ и F^- .

Ускорение разложения $F_3B : NH_3$ и $F_3B : NH_2CH_3$ в присутствии ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- , по-видимому, вызывается аналогичными процессами; непосредственный разрыв связи $B \leftarrow N$ в результате атаки комплексов этими ионами кажется невероятным, если сопоставить, как сделано выше, свойства их и $F_3B : NC_5H_5$.

При предположенном механизме гидролиза комплексов действие разных анионов должно усиливаться, как и в случае механизма S_{N2} , в порядке возрастания их основных свойств ($F^- < HCO_3^- < CO_3^{2-} < OH^-$); эти анионы должны ускорять гидролиз и соединений BF_3 с другими первичными и вторичными, но не с третичными аминами. С этим согласуется резкое качественное различие кинетики гидролиза BF_4^- или $F_3B : NC_5H_5$ и гидролиза соединений BF_3 с NH_3 , NH_2CH_3 , $NH(CH_3)_2$ и $NH_2C_6H_5$.

К аналогичным выводам приводит и другое возможное объяснение: повышение рН раствора ионами F^- , HCO_3^- и т. п. способствует диссоциации $F_3B : NH_3$ на H^+ и $F_3B : NH_2^-$, также гидролизующийся быстрее, чем нейтральный комплекс; при изучении скорости гидролиза в воде, быстрое падение рН раствора подавляет диссоциацию $F_3B : NH_3$ и исключает влияние ее на скорость гидролиза.

Рис. 1 показывает, что энергия активации E гидролиза комплексов фтористого бора закономерно возрастает с усилением основных свойств аддендов; существует связь между термодинамическими свойствами адденда и переходного состояния. Гидролиз BF_4^- медленен, несмотря на относительно низкое значение E , вследствие очень малой энтропии активации, ΔS^\ddagger . Известно ⁽⁶⁾, что в ряде случаев изменения ΔS^\ddagger для ряда аналогичных реакций пропорциональны изменениям стандартных энтропий равновесных процессов ΔS^0 . Могло показаться, что разность ΔS^0 для диссоциации BF_4^- и $F_3B : NH_3$ в газовой фазе велика, так как F^- не обладает вращательной энтропией. Однако влияние изменений чисел симметрии и изменения числа колебательных степеней свободы уменьшают эту разность; основанные на применении уравнений статистической термодинамики при-

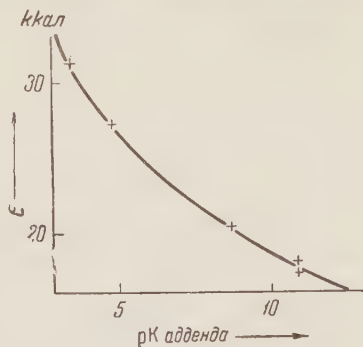


Рис. 1. Зависимость энергии активации гидролиза комплексов BF_3 от рК основной диссоциации адденда. Адденды: 1 — F^- , 2 — NC_5H_5 , 3 — NH_3 , 4 — NH_2CH_3

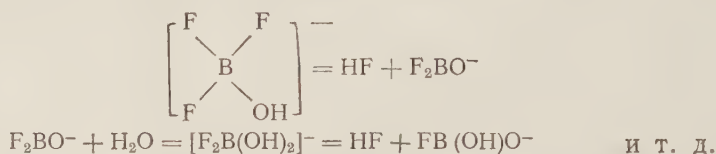
ближенные расчеты показали, что эта разность не превышает нескольких энтропийных единиц.

Следовательно, если и есть пропорциональность ΔS^\ddagger и ΔS^0 , то вторая величина существенно зависит от эффекта сольватации; влияние сольватации на ΔS^\ddagger подтверждается и тем, что гидролиз BF_4^- в водно-спиртовой среде (7) протекает медленнее, чем в воде, вследствие уменьшения ΔS^\ddagger . Упорядочение структуры воды действием поля иона приводит к снижению энтропии; действие малого F^- выражено сильнее, чем большого BF_4^- . Влияние сольватации на ΔS^0 диссоциации комплексов BF_3 с аминами должно быть меньшим.

Иногда для ряда аналогичных реакций проявляется пропорциональность энергий и энтропий активации (8). Действительно, для $\text{F}_3\text{B}:\text{Am}$ существует соотношение (см. табл. 1) $\Delta S^\ddagger = 1,325E - 35,4$, но для кинетики гидролиза BF_4^- это уравнение не применимо.

Ион H^+ катализирует гидролиз BF_4^- , SO_3F^- , PF_6^- и, вероятно, других фторокомплексных анионов в результате вызываемой притяжением зарядов ионов внешнесферной ассоциации, облегчающей отщепление HF . Для нейтральных молекул $\text{F}_3\text{B}:\text{Am}$ этот механизм исключается; присоединение H^+ к неподеленной паре электронов одного из атомов фтора комплекса не происходит в такой степени, чтобы повлиять на кинетику гидролиза.

Быстрое разложение BF_3OH^- в щелочной среде связано, по-видимому, с внутрисферным переносом протона и последовательными процессами отщепления HF и присоединения воды:



Аналогично объясняется и быстрое разложение щелочью других фторокомплексов бора, например, $\text{K}_2[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}]$ или $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]$ (1) (в этом случае существует подвижное равновесие между $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ и BOF_2^- или $\text{F}_2\text{B}(\text{OH})_2$). Тот же механизм объясняет и быстрое разложение гидроксофторокомплексов ряда других элементов, например $[\text{AsF}_5\text{OH}]^-$ (9).

Высокая скорость гидролиза соединений BF_3 с эфирами, спиртами и т. п. связана со слабостью основных свойств аддендов.

Кинетика гидролиза фторокомплексов большинства других элементов не изучалась, и предположения о механизме их гидролиза не могут быть количественно обоснованы. Возможно, что медленный гидролиз координационно насыщенных PF_6^- и AsF_6^- протекает по типу $\text{S}_\text{N}1$, причем, как и в случае BF_4^- , значения ΔS^\ddagger резко отрицательны; значения E этих термодинамически неустойчивых в водных растворах соединений вряд ли велики. Быстрый гидролиз гексафторокомплексов переходных металлов (VF_6^- , NbF_6^-) может быть связан с присоединением молекул воды (за счет свободных d -уровней атомов металлов) и отщеплением HF в результате внутрисферного переноса протонов.

Днепропетровский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступило
5 II 1958

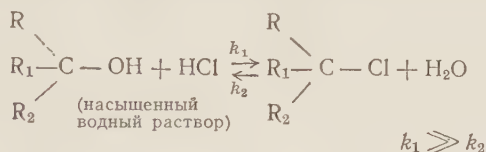
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956.
- ² И. Г. Рысс, С. Л. Идельс, Журн. неорг. хим., **2**, 2716 (1957).
- ³ И. Г. Рысс, Н. П. Писаржевская, ДАН, **87**, 995 (1952).
- ⁴ И. Г. Рысс, М. М. Слущкая, ЖФХ, **21**, 549 (1947).
- ⁵ Н. С. Brown, S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1978 (1954).
- ⁶ С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948, стр. 147.
- ⁷ И. Г. Рысс, В. А. Плит, ЖОХ, **25**, 19 (1955).
- ⁸ Е. А. Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, М.—Л., 1938, стр. 135—136.
- ⁹ Н. М. Dess, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1589 (1957).

В. Н. СЕТКИНА и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

О РЕАКЦИЯХ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА АЛКИЛХЛОРИДОВ С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ И ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ЗАМЕНЕ ГИДРОКСИЛА НА ХЛОР

Реакции третичных алифатических спиртов с насыщенным водным раствором хлористого водорода протекают с большой скоростью и практически необратимо с образованием соответствующих алкилхлоридов.



Надежных данных о механизме этой реакции в литературе не имеется, однако механизм обратной реакции — гидролиза третичных алкилхлоридов установлен (1) и представляет собой мономолекулярную реакцию нуклеофильного замещения (S_N1).

Можно было предполагать, что и реакция образования третичных хлоридов из соответствующих спиртов протекает по ионнокарбониевому механизму.

В настоящей работе мы исследовали, сопровождается ли эта реакция водородным обменом. Очевидно, что наличие дейтерия в полученных хлоридах могло служить указанием на возникновение в промежуточную стадию этой реакции достаточно долго живущих ионов карбония (2).

С этой целью была исследована реакция третичного бутилового спирта с насыщенным водным раствором соляной кислоты, обогащенной дейтерием. Исследования показали, что образующийся с большой скоростью третичный хлористый бутил содержал лишь незначительное количество дейтерия. Вместе с тем, при дальнейшем контакте хлорида с дейтеросоляной кислотой содержание дейтерия в третичном бутилхлориде возрастало, и, например, при 38-часовом контакте глубина обмена превысила 30% * (табл. 1). Аналогичные результаты наблюдались и для других третичных хлоридов — третичного хлористого амила и 1-метилциклогексилхлорида-1.

Было установлено, что число обменивавшихся атомов водорода на дейтерий соответствует лишь α -атомам водорода. В тех же условиях первичный алкилхлорид — хлористый бутил — в реакцию водородного обмена не вступает (табл. 2.)

Многочисленные исследования (4) механизма разнообразных сольволи- тических реакций третичных галоидных алкилов показали, что все эти реак- ции осуществляются по механизму S_N1 , причем стадией, определяющей

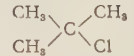
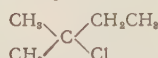
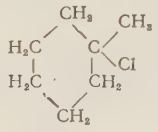
* Наши данные об отсутствии водородного обмена в процессе реакции третичных спиртов с соляной кислотой согласуются с данными Шалля (3) и сотр., установивших, что в процессе получения третичного хлористого бутила- d_9 из третичногобутилового- d_9 спирта и соляной кислоты не наблюдается обмена дейтерия на водород. Однако на основании настоящего исследования следует учитывать, что при длительном контакте компонентов может иметь место значительное изменение изотопного состава хлоридов.

Таблица 1

№ опыта	Спирт	Условия опыта		ИПВС * хлорида, γ/мл		Обмен, % от расчит.
		молярные отношения спирт/DCl	время реакции	расчит. для обмена всех Н	найденная	
1	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	1 : 1	10 мин.	7800	30	0,4
2	То же	1 : 1,34	20 "	42960	1000	2,3
3	" "	1 : 1,42	10 "	40750	445	1,1
4	" "	1 : 1,42	38 час.	40750	12470	31,0

* Здесь и далее ИПВС — избыточная плотность воды сжигания.

Таблица 2

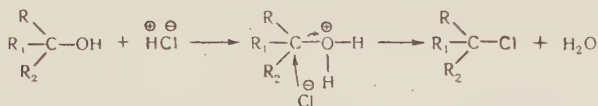
№ опыта	Хлорид	Условия опыта		ИПВС хлорида, γ/мл			Обмен, % от рас- чит. для α-Н
		молярные отношения хлорид/βCl	время реакции, час.	рассчитанная		найденная	
				для всех Н	для α-Н		
1		1 : 3,6	105	58200	58200	55700	96,0
2		1 : 2,4	113	47030	38570	30530	79,2
3	То же	1 : 3,3	250	37820	30250	29890	98,8
4		1 : 3,4	106	50800	32970	23240	70,5
5	То же	1 : 2,9	250	38810	20480	18590	90,7
6	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl	1 : 4,5	110	31900	31900	414	1,3

их скорость, является скорость ионизации третичных галогенидов. Очевидно, что рассматриваемая реакция третичных хлористых алкилов с дейтеросольной кислотой также должна являться частным случаем сольволитических мономолекулярных реакций. На этом основании следует думать, что и реакция водородного обмена третичных алкилхлоридов связана с их способностью ионизироваться в растворе соляной кислоты, имеющей высокую диэлектрическую постоянную. Характер ионизации хлоридов, зависящий от ряда внешних и внутренних факторов, может изменяться от состояния ионных пар до сольватированных ионов карбония. Следствием ионизации хлоридов является их водородный обмен.

Тот факт, что в реакции водородного обмена участвуют лишь α-атомы водорода хлоридов, может быть объяснен невозможностью в исследованных условиях миграции карбониевого центра по цепи углеродных атомов вследствие электростатического притяжения карбониевого центра анионами (в ионных парах) или влияния, оказываемого сольватной оболочкой карбониевого углерода (в свободных ионах карбония).

Отсутствие дейтерия в третичном хлористом бутиле, образующемся в результате быстро текущего процесса нуклеофильного замещения гидроксила на хлор, при взаимодействии третичного бутилового спирта с дейтеросольной кислотой, позволяет считать, что либо ионы карбония не образуются вовсе в ходе этой реакции, либо срок их жизни настолько мал, что они не успевают в заметной степени обмениваться с кислыми донорами дейтерия.

Более вероятным, по-видимому, является первое предположение. В пользу его, в частности, говорят описанные в литературе случаи ⁽⁵⁾ сохранения оптической активности при замене гидроксила на хлор при асимметрическом углероде. Этому представлению отвечает синхронный механизм реакции:



Экспериментальная часть *

Реакция третичного бутилового спирта и насыщенного водного раствора HCl. I. 7,55 г (102 ммоль) свежеперегнанного над гидридом кальция третичного бутилового спирта встряхивались в течение 10 мин. с 11,55 г (125 ммоль HCl) 30 % соляной кислоты, избыточной утяжеленности 10000 γ/мл. Слой хлорида промывался ледяной водой, раствором бикарбоната, снова водой, сушился CaCl₂ и перегонялся. Выделенный хлорид имел следующие константы: т. кип. 52°, n_D^{20} 1,3847, d_4^{20} 0,8425, ИПВС 30 γ/мл. ИПВС, рассчитанная в случае обмена 9Н, 7800 γ/мл. Исследование показало, что в процессе обмена гидроксила спирта на хлор при действии HCl водородного обмена не наблюдается.

II. 7,61 г (103 ммоль) третичного бутилового спирта и 12,71 г (138 ммоль HCl) насыщенного водного раствора соляной кислоты избыточной утяжеленности 79000 γ/мл перемешивается в течение 20 мин. Выделенный третичный бутилхлорид имел т. кип. 50—51°, n_D^{20} 1,3848, d_4^{20} 0,8400, ИПВС 1000 γ/мл. ИПВС, рассчитанная в случае обмена 9Н, 42960 γ/мл.

III. 7,80 г (105 ммоль) третичного бутилового спирта перемешивались с 12,6 г (138 ммоль HCl) соляной кислоты избыточной утяжеленности 80500 γ/мл. Проба хлорида, отобранная через 10 мин., имела следующие константы: т. кип. 50—50,5°, n_D^{20} 1,3850, d_4^{20} 0,8436, ИПВС 445 γ/мл. Хлорид, выделенный через 38 час. встряхивания, имел т. кип. 49—50°, n_D^{20} 1,3841, d_4^{20} 0,8519, ИПВС 12470 γ/мл. ИПВС, рассчитанная в случае изотопного равновесия, 40750 γ/мл.

Водородный обмен третичного хлористого бутила с соляной кислотой. 3,95 г (43 ммоль) третичного хлористого бутила (т. кип. 52°, n_D^{20} 1,3852, d_4^{20} 0,8435) и 14,17 г (1 ммоль HCl) насыщенного водного раствора соляной кислоты, избыточной утяжеленности 80500 γ/мл, встряхивались в запаянной трубке в течение 105 час. Выделенный хлорид имел т. кип. 51—52°, n_D^{20} 1,3830, d_4^{20} 0,8899, ИПВС 55700 γ/мл. ИПВС, рассчитанная для обмена 9Н, 58200 γ/мл.

Водородный обмен третичного хлористого амила с соляной кислотой. I. 4,1 г (38,5 ммоль) третичного хлористого амила (т. кип. 82°, n_D^{20} 1,4043, d_4^{20} 0,8627) и 8,38 г (91,8 ммоль HCl) соляной кислоты избыточной утяжеленности 80500 γ/мл перемешивались в течение 113 час. Выделенный хлорид имел т. кип. 83°, $n_D^{20,3}$ 1,4016, d_4^{20} 0,8954, ИПВС 30530 γ/мл. ИПВС, рассчитанная в случае обмена 8Н, 38570 γ/мл.

II. 2,48 г (23,3 ммоль) хлорида и 6,94 г (76 ммоль HCl) соляной кислоты (80500 γ/мл) перемешивались 250 час. ИПВС хлорида после опыта 29890 γ/мл; ИПВС, рассчитанная для обмена 8α-Н, 30250 γ/мл.

Водородный обмен 1-метилциклогексилхлорида с соляной кислотой. I. 3,28 г (25 ммоль) 1-метилциклогексилхлорида (т. кип. 58°/30 мм, n_D^{20} 1,4572, d_4^{20} 0,9666) и 7,70 г (84 ммоль HCl) соляной кислоты (80500 γ/мл) перемешивались в течение 106 час. Выделенный

* В работе принимали участие А. Н. Астахова и Л. Е. Андреева.

хлорид имел т. кип. $69-70^{\circ}/42-43$ мм, n_D^{20} 1,4567, d_4^{20} 0,9967, ИПВ 23240 γ /мл. ИПВС, рассчитанная для обмена 7α -Н, 32970 γ /мл.

II. 3,33 г (25 ммоль) метилциклогексилхлорида и 6,37 г (73 ммоль HCl) соляной кислоты (42000 γ /мл) перемешивались в течение 250 час. Выделенный хлорид имел т. кип. $49,5^{\circ}/24-25$ мм, n_D^{20} 1,4569, d_4^{20} 0,9920, ИПВ 18590 γ /мл. ИПВС, рассчитанная для обмена 7α -Н, 20480 γ /мл.

Водородный обмен нормального хлористого бутила с соляной кислотой. 2,25 г (24 ммоль) *n*-бутилхлорида (т. кип. 78° , n_D^{20} 1,4015, d_4^{20} 0,8850) и 9,91 г (109 ммоль HCl) соляной кислоты (41870 γ /мл) перемешивались в течение 110 час. Выделенный хлорид имел т. кип. $77-78^{\circ}$, n_D^{20} 1,4014, d_4^{20} 0,8869, ИПВ 414 γ /мл. ИПВС, рассчитанная для обмена 9 Н 31900 γ /мл.

Поступило
21 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. C. Bateman, E. D. Hughes, J. Chem. Soc., **1940**, 935; E. D. Hughes, J. Chem. Soc., **1935**, 225; K. A. Cooper, E. D. Hughes, J. Chem. Soc., **1937**, 1183; C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, London, 1953, p. 30.
² J. W. Otvos, L. P. Stewenson, C. D. Wagner, O. Beeck, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5741 (1951); **74**, 3269 (1952); Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Успехи хим., **23**, 641 (1954); В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, Пробл. кинетики и катализа, **9**, 234, 1957. ³ E. R. Shull, T. S. Oakwood, D. H. Rank, J. Chem. Phys., **21**, 2024 (1953). ⁴ L. C. Bateman, M. G. Church et al., J. Chem. Soc., **1940**, 979; L. C. Bateman, E. D. Hughes, J. Chem. Soc., **1937**, 1187; **1940**, 954; W. Koskoski, H. Thomas, R. D. Fowler, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2451 (1941). ⁵ W. Hückel, H. Pietrzok, Lieb. Ann., **540**, 2 (1939); W. A. Cowdrey, E. D. Hughes et al., J. Chem. Soc., **1937**, 1267; E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. C. Whitfield, Nature, **147**, 206 (1941); E. R. Alexander, Principles of Ionic Organic Reactions, N.-Y., 1950, p. 92.

Е. А. СМЕРНОВ

О ЯВЛЕНИЯХ ЦВЕТНОСТИ У N-ФЕНИЛГЛИЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α -АМИНОАНТРАХИНОНА¹

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 I 1958)

Рассматриваемые в настоящем сообщении производные α -аминоантрахинона могут быть отнесены к соединениям с двумя электронодонорными системами, т. е. к таким, у которых помимо электрофильной хромофорной системы имеются две не конъюгированные между собой электронодонорные системы. Эти соединения, соответствующие общей формуле I, где A = H, CH₃, OCH₃ в *o*-, *m*- и *p*-положении по отношению к NH.

Производные антрахинона с одним заместителем в α - или β -положении подробно изучались рядом исследователей (1-8), однако соединения, построенные по типу I, в литературе не описаны.

В отличие от ранее изученных нами соединений с двумя электронодонорными системами, у которых электрофильной системой являлся ацил нитробензойной (*m*- или *p*-) кислоты (9), либо ацил 3,5-динитробензойной кислоты (10), у соединений данного типа электрофильной системой (BK) является молекула антрахинона. Последняя представляет собой более силь-

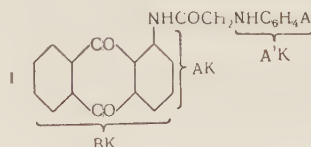


Таблица 1

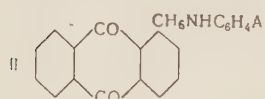


Электронодонорная система A' K	Цвет вещества	
	в кристаллах	в порошке
— NHC ₆ H ₅ (II)	Светло-красный	Оранжево-красный
— NHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>o</i> (III)	Оранжевый	Желто-оранжевый
— NHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>m</i> (IV)	Красный	Коричневато-красный
— NHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i> (V)	Вишнево-красный	Коричнево-красный
— NHC ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>o</i> (VI)	Красный	Кирпично-красный
— NHC ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>m</i> (VII)	"	"
— NHC ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>p</i> (VIII)	Бордово-красный	Красно-коричневый
— NHC ₁₀ H ₇ - α (IX)	Фиолетово-красный	Бордово-красный
— NHC ₁₀ H ₇ - β (X)	Темно-красный	Вишнево-красный

ную хромофорную систему, чем ацилы нитробензойных кислот; это видно хотя бы из того, что антрахинон имеет уже видимую окраску (желтую), тогда как нитробензойные кислоты бесцветны. В качестве первой электронодонорной системы (AK) здесь можно считать ациламиногруппу вместе с двойными связями одного из ядер антрахинона, с которым она находится в соединении. Правда, это ядро входит одновременно и в состав электрофильной системы, так что по существу группы CO и NHAc в данном случае являются частями одной и той же хромофорной системы. Условно такие соединения можно, однако, рассматривать, как «соединения с наложенными хромофорными системами» (11). Вторая электронодонорная система (A'K)

отделена от электрофильной системы рядом групп, нарушающих конъюгацию двойных связей, и является таким образом «отделенной хромофорной системой». По своим электронодонорным свойствам системы АК и А'К сильно отличаются друг от друга. Система АК проявляет лишь весьма слабые электронодонорные свойства, так как донорная способность входящей в состав ее аминогруппы в значительной степени подавлена присоединением к ней ацильной группы. Поэтому α -хлорацетиламинантрахинон (I) — исходный продукт для синтеза рассматриваемых соединений, который имеет только одну электронодонорную систему АК, — окрашен лишь в желтый цвет.

Система А'К представляет собой значительно более сильную электронодонорную систему, так как она содержит аминогруппу, донорная способность которой не ослаблена ацилированием, и более того — эта система усилена за счет второй электронодонорной группы NH_2 или OCH_3 . Как видно из табл. 1, все соединения, содержащие систему А'К, окрашены значительно глубже, чем исходное соединение (I), содержащее лишь систему АК. Отсюда можно сделать следующий основной вывод: сравнительно глубокая окраска рассматриваемых соединений обусловлена взаимодействием систем А'К и ВК. Но так как эти системы не конъюгированы между собой, то взаимодействие их может осуществляться лишь с помощью экзомолекулярных сил (¹²). Наличие в ядре антрахинона группы NHAc является в данном случае для цветности фактором неблагоприятным, так как она в какой-то мере понижает электрофильные свойства системы ВК, тем самым ведет к повышению окраски соединений. Поэтому следует ожидать, что, например, соединения, построенные по типу II (аналогичные рассмотренным нами ранее нитробензильным производным (¹³)), у которых содержится та же электронодонорная система А'К, но нет ациламино-группы, будут иметь более глубокую окраску, чем данные соединения.



Далее интересно отметить, что ни одно из рассматриваемых соединений не удалось получить в виде менее глубоко окрашенной формы, окраска которой можно было бы объяснить взаимодействием систем ВК и АК при нарушении взаимодействия систем ВК и А'К. В других рядах соединений с двумя электронодонорными системами такие формы нами были выделены (⁹, ¹⁰). Объяснение этому, по-видимому, следует искать в том, что электрофильная система производных антрахинона является значительно более сильной, а потому ее взаимодействие с системой А'К, имеющее место у веществ в твердом виде, нарушается труднее.

Что касается спектров поглощения производных антрахинона, содержащих различные заместители в α - и β -положении, то они были подробно изучены рядом исследователей (⁴⁻⁸), поэтому мы ограничиваемся приведением лишь трех кривых поглощения. Особенностью рассматриваемых соединений является наличие в имеющемся у них заместителе (ациламиногруппе) второй электронодонорной системы (отделенной). На рис. 3 приведены кривые поглощения двух соединений, содержащих обе электронодонорные системы (АК и А'К), и одного соединения, имеющего лишь систему АК. При рассмотрении этих кривых прежде всего обращает на себя внимание их большое сходство между собой, несмотря на то что соответствующие им соединения по своей окраске в твердом виде отличаются довольно сильно друг от друга. Так, например, соединение, не содержащее системы А'К (I) окрашено в желтый цвет, а соединение с n - C_6H_5 -группой (V) — в вишнево-красный. В этом отношении кривые поглощения существенно отличаются от кривых отражения света, которые указывают на различие в окраске приведенных трех соединений (рис. 1). Это сходство между собой приведенных кривых поглощения, которое проявляется как в их форме, так и в положении максимумов, можно считать свидетельством того, что основной фактор, обуславливающий сравнительно глубокую окраску рассматриваемых соединений

в твердом виде, а именно взаимодействие электронодонорной системы А'К с электрофильной системой ВК с помощью экзомолекулярных сил ⁽¹²⁾, в сильно разбавленных растворах отсутствует. Однако в более концентрированных растворах ($0,5 \cdot 10^{-2}$ M, в пиридине) это взаимодействие начинает уже проявляться, и на соответствующих кривых (рис. 2) в видимой части спектра появляется новая полоса поглощения. Как видно из приведенных кривых, у растворов в десять раз менее концентрированных эта полоса еще совсем не обнаруживается.

В заключение следует отметить, что все синтезированные нами соединения обладают свойствами кубовых красителей: восстанавливаются гидро-сульфитом натрия, давая интенсивно красного цвета куб, в котором хлопчатобумажное волокно окрашивается, однако, лишь в слабый кремовый цвет (различных оттенков). Это свидетельствует о малой субстантивности данных красителей.

Экспериментальная часть

Исходным продуктом для получения рассматриваемых соединений является α -хлорацетианоантрахинон (1), синтезированный нами согласно ⁽¹⁴⁾. Т. пл. $220,5-220,8^\circ$ (в литературе не указана).

N-(*n*-толилглицил)-1-аминоантрахинон (V). Смесь (I) и *n*-толуидина (1 : 2 моля) нагревалась в течение часа на масляной бане при

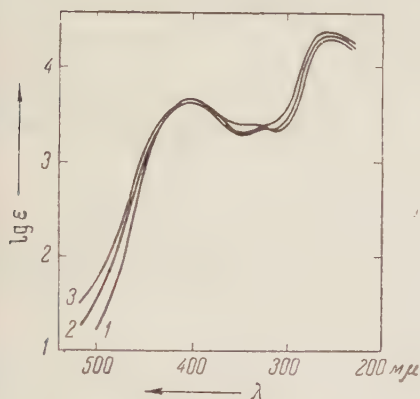


Рис. 1

Рис. 1. Кривые поглощения света производных α -аминоантрахинона типа:

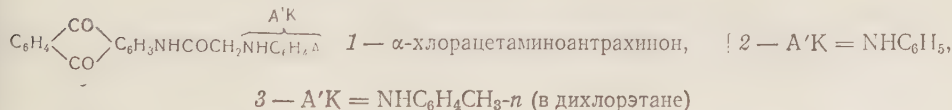
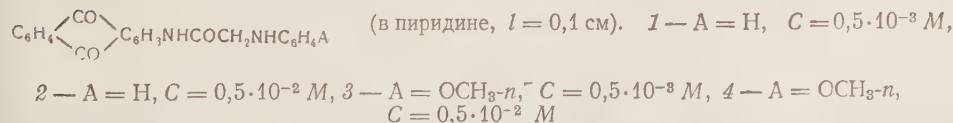


Рис. 2. Кривые поглощения света производных α -аминоантрахинона типа:



температуре $110-115^\circ$. Охлажденная масса была обработана разбавленной HCl и затем промыта водой, раствором соды и вновь водой. После перекристаллизации из хлорбензола продукт получен в виде призм вишнево-красного цвета с т. пл. $250,5-251,0^\circ$.

Найдено %: N 7,53
 $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Вычислено %: N 7,57

Все последующие препараты получались аналогично описанному. Иногда лишь варьировались температура и время нагревания, что будет указываться в каждом отдельном случае.

N-(*м*-толил глицил)-1-аминоантрахинон (IV). Перекристаллизован из толуола. Призматические кристаллы красного цвета с т. пл. 172—173°.

Найдено %: N 7,71
 $C_{23}H_{18}O_3N_2$. Вычислено %: N 7,57

N-(*о*-толил глицил)-1-аминоантрахинон (III). Температура бани была поднята до 125—127°. Нагревание продолжалось 1 ч. 15 мин. Перекристаллизован из изоамилового спирта. Прямоугольные призмы оранжевого цвета с т. пл. 185—186°.

Найдено %: N 7,81
 $C_{23}H_{18}O_3N_2$. Вычислено %: N 7,57

N-(*п*-метокси фенил глицил)-1-аминоантрахинон (VIII). Перекристаллизован из анилина. Призматические кристаллы бордово-красного цвета с т. пл. 207—208°.

Найдено %: N 7,46
 $C_{23}H_{18}O_4N_2$. Вычислено %: N 7,25

N-(*м*-метокси фенил глицил)-1-аминоантрахинон (VII). Перекристаллизован из толуола. Шестигранные призмы красного цвета с т. пл. 146,5—147,0°.

Найдено %: N 7,39
 $C_{23}H_{18}O_4N_2$. Вычислено %: N 7,25

N-(*о*-метокси фенил глицил)-1-аминоантрахинон (VI). Перекристаллизован два раза из толуола. Продолговатые прямоугольные пластинки красного цвета с т. пл. 196—197°.

Найдено %: N 7,43
 $C_{23}H_{18}O_4N_2$. Вычислено %: N 7,25

N-(фенил глицил)-1-аминоантрахинон (II). После перекристаллизации из анилина — призматические кристаллы светло-красного цвета с т. пл. 116—117°.

Найдено %: N 7,91
 $C_{22}H_{16}O_3N_2$. Вычислено %: N 7,87

N-(α -нафтил глицил)-1-аминоантрахинон (IV). Перекристаллизован из толуола. Клинообразные фиолетово-красные кристаллы с т. пл. 239—240°.

Найдено %: N 6,27
 $C_{26}H_{18}O_3N_2$. Вычислено %: N 6,09

N-(β -нафтил глицил)-1-аминоантрахинон (X). Перекристаллизован из пиридина. Призматические кристаллы с т. пл. 234,5—235,0° темно-красного цвета.

Найдено %: N 6,21
 $C_{26}H_{18}O_3N_2$. Вычислено %: N 6,09

Синтезированные соединения, как правило, довольно легко растворяются в пиридине, труднее в толуоле, хлорбензоле и дихлорэтаноле, еще труднее в ацетоне и бензоле, трудно — в спирте.

Московский нефтяной институт
им. М. И. Губкина

Поступило
22 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. E. Schmidt, Zs. angew. Chem., **41**, 41 (1928). ² J. Houben, Das Anthracen und die Antrachinone, Leipzig, 1929. ³ E. Barnett, Anthracene and Anthraquinone, London, 1921. ⁴ J. Formanek, Untersuchung und Nachweisorgan. Farbstoffe auf spektroskopischen Wege, 1908, S. 203. ⁵ R. A. Morton, W. T. Earlam, J. Chem. Soc., **1941**, 159. ⁶ C. J. P. Spruit, Rec. trav. chim., **68**, 325 (1949). ⁷ R. H. Peters, H. H. Sumner, J. Chem. Soc., **1953**, 2101. ⁸ K. Lauer, M. Horio, J. prakt. Chem., **145**, 273 (1936). ⁹ Е. А. Смирнов, Сборник статей по общей химии, **2**, Изд. АН СССР, 1953, стр. 1934; ЖОХ, **27**, 2682 (1957). ¹⁰ Е. А. Смирнов, ДАН, **20**, № 3 (1958). ¹¹ В. А. Измаильский, Тр. 8 Совещ. по анилинокрасочной химии и технике, 1950, стр. 91. ¹² В. А. Измаильский, П. А. Солодков, ДАН, **60**, 587 (1948). ¹³ В. А. Измаильский, Е. А. Смирнов, ЖОХ, **25**, 1400 (1955). ¹⁴ Bayer, Герм. пат. 213960; Chem. Zbl., **2**, 1286 (1909).

И. П. ЦУКЕРВАНИК

АЦИЛИРОВАНИЕ ЯДРА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 5 II 1958)

Еще в старых работах, связанных с изучением реакции Цинке, описано несколько попыток ацилирования ароматических углеводородов хлорангидридами кислот в присутствии цинковой пыли и железа (¹⁻⁴). Хорошие выходы были получены только при бензоилировании нафталина. Эта реакция недавно предложена в патенте для синтеза 1,5-дibenзоилнафталина (⁵).

Следует, однако, отметить, что бензоилирование нафталина, дифенила и антрацена довольно легко протекает и без катализаторов как термическая реакция (⁶).

Индийские авторы, изучая активность металлов (уран, церий, титан, вольфрам) в разнообразных конденсациях, получали небольшие выходы кетонов из хлористого ацетила и хлористого бензоила и бензола (⁷).

Основываясь на наших работах по гомолитическому алкилированию ароматического ядра (⁸⁻¹⁰), мы проверили возможность реакций ацилирования в присутствии различных металлов. Опыты проводились путем нагревания (90—150°) в колбе с обратным холодильником смеси хлорангидрида кислоты и ароматического соединения с порошками меди, вольфрама, молибдена, взятыми в количествах 0,05—0,01 г-ат. на 1 г-моль хлорангидрида. Конденсации идут с интенсивным выделением хлористого водорода, которое прекращается через 4—16 час. (одновременно в смеси исчезает запах хлорангидрида).

Смесь сливалась с катализатора и после промывания водой фракционировалась. При использовании меди образуется некоторое количество Cu_2Cl_2 ; другие металлы заметно не изменяются и могут быть применены в повторных опытах.

Результаты ацилирования в данных условиях зависят от температуры и подвижности водородов ароматического ядра. Легче всего удается бензоилирование анизола и *m*-ксилола, выходы кетонов при этом близки к теоретическим. Контрольные опыты бензоилирования без катализатора в таких же условиях не дали кетонов.

С толуолом получено 50 % *n*-метилбензофенона, с бензолом 20 % бензофенона, с хлорбензолом — лишь следы кетона. В трех последних реакциях возвращается много непрореагировавшего хлористого бензоила.

Ацетилирование бензола и толуола не удалось, с *m*-ксилолом получено 0 % 2,4-диметилацетофенона, с анизолом 30 % 4-метоксибензофенона. Немного лучше идут реакции с бутирилхлоридом, еще лучше с капроилхлоридом (60 % 4-метоксикапрофенона). Очевидно, для реакций с низкокипящими хлорангидридами необходимо подобрать иные условия.

Мы полагаем, что данный метод ацилирования ароматических соединений обладает преимуществами по сравнению с реакциями в присутствии хлористого алюминия.

Таблица 1

Реагенты	Катализатор	Температура, °С	Длительность нагревания, час.	Основной продукт реакции	Выход, % от теорет.		Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	Производное (т. пл.)
					общий	к прореагировавшему хлорангидриду			
Бензонилхлорид, бензол	Медь	90	15	Бензофенон	20	60	156—158/10	46—47	Оксим (141—142°)
Бензонилхлорид, толуол	Медь, молибден	110—120	16	4-метилбензофенон	50	80	164—166/10	58	Семикарбазон (121°)
Бензонилхлорид, м-ксилол	Молибден, вольфрам	120—140	4—6	2,4-диметилбензофенон	97	—	142—144/4	—	Динитропроизводное (144°)
Бензонилхлорид, анизол	Медь, молибден, вольфрам	150 90 90	4 8 8	4-метоксibenзофенон	94	—	160—162/3	60—61	2,4-динитрофенилгидразон (178—180°)
Капроилхлорид, анизол	Молибден	90	10	4-метоксикапрофенон	60	80	144—142/5	41	2,4-динитрофенилгидразон (141°)
Бутирилхлорид, м-ксилол	Медь	90	20	2,4-диметилбутирофенон	30	80	130—131/13	—	2,4-динитрофенилгидразон (169°)
Бутирилхлорид, анизол	Молибден, медь	90	8 20	4-метоксибутирофенон	45	80	159—160/20	—	Семикарбазон (183°)
Ацетилхлорид, м-ксилол	Молибден	90	10	2,4-диметилацетофенон	20	—	104—106/10	—	Семикарбазон (185—186°)
Ацетилхлорид, анизол	Медь	90	10	4-метоксинацетофенон	30	—	130—132/12	38	Семикарбазон (195—196°)

В табл. 1 приводятся результаты нескольких реакций. Приведенные в таблице константы веществ и их производные соответствуют литературным данным.

В ы в о д ы: 1. Показана возможность ацилирования ароматического ядра хлорангидридами кислот в присутствии порошков меди, молибдена, вольфрама.

2. Получены высокие выходы: 4-метоксибензофенона (95 %), 2,4-диметилбензофенона (97 %), 4-метоксиапрофенона (60 %).

Среднеазиатский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
4 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Zincke, Ber., **6**, 137 (1873). ² S. Grucarevic, V. Merz, Ber., **6**, 1238 (1873). ³ K. Elbs, G. Steinike, Ber., **19**, 1965 (1886). ⁴ O. Kegel, Lieb. Ann., **47**, 178 (1888). ⁵ Пат. ФРГ, 941123, РЖХим, 2155 (1957). ⁶ C. Nenitzescu, D. Isacescu, C. Ionescu, Lieb. Ann., **491**, 210 (1931). ⁷ V. Sharma, S. Dutt, Chem. Zbl., **2**, 966 (1936); L. Lal, S. Dutt, J. Ind. Chem. Soc., **9**, 565 (1932); **12**, 389 (1935); **15**, 513 (1928). ⁸ И. П. Цукерваник, С. Г. Мелькановицкая, ЖОХ, **27**, 85 (1957). ⁹ И. П. Цукерваник, Г. С. Семешко, ЖОХ, **27**, 1143 (1957). ¹⁰ С. Г. Мелькановицкая, И. П. Цукерваник, Изв. АН УзССР, сер. им. наук, № 3, 51 (1957).

М. И. ЯНОВСКИЙ и Г. А. ГАЗИЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ ФРОНТАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ РАДИОАКТИВНЫХ И НЕРАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 2 I 1958)

Газо-адсорбционный фронтальный анализ не нашел широкого применения в аналитической практике ввиду того, что динамика адсорбции в слое адсорбента при этом методе значительно усложняется процессами вытеснения, связанными с взаимным влиянием компонентов смеси при их поглощении на поверхности (¹⁻³), вследствие чего из фронтальной диаграммы нельзя непосредственно определить состав смеси. Для расчетов требуются исчерпывающие данные об изотермах адсорбции смесей и индивидуальные компоненты во всем изучаемом диапазоне концентраций. Недостаточна разработанность теории адсорбции смесей в статических и динамических условиях и недостаточность экспериментальных материалов в этой области.

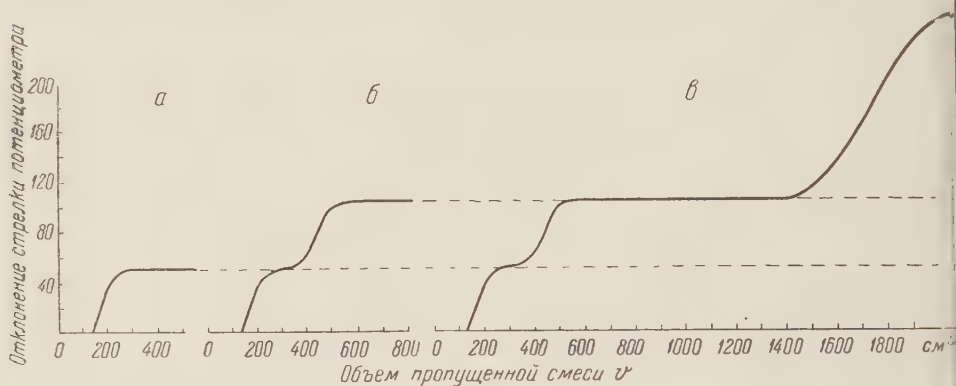


Рис. 1. Фронтальные выходные кривые углеводородных газов. а — 0,98% C_3H_8 в воздухе; б — 0,98% C_3H_8 и 1,03% C_4H_{10} ; в — 0,98% C_3H_8 , 1,03% C_4H_{10} и 2,93% $n-C_6H_{14}$.

ограничивают применение адсорбционного фронтального анализа узким кругом систем, подчиняющихся уравнениям адсорбции типа Ленгмюра (^{2, 3}).

В настоящей работе сделана попытка применения фронтального анализа в газо-жидкостной хроматографии, проявительный вариант которой нашел широкое распространение после известных работ Джемса и Мартина (⁴).

Как известно, в газо-жидкостной хроматографии, в определенных условиях (малые концентрации, слабая растворимость газа в жидкости), можно пренебречь различием между растворимостью газа из смеси и растворимостью чистого газа. Это обстоятельство, обусловленное отсутствием взаимного влияния компонентов в газовой и жидкой фазах, значительно упрощает фронтальный анализ, позволяет определить состав анализируемой смеси, не прибегая к предварительным измерениям и расчетам — непосредственно из фронтальной диаграммы.

Опыт заключался в непрерывном пропускании анализируемой смеси через колонку и снятии так называемой фронтальной диаграммы, характеризующей зависимость между концентрацией компонентов на выходе из колонки и объемом пропущенной через нее смеси. Основными элементами экспериментальной установки были газо-жидкостная хроматографическая колонка, заполненная специально обработанным инертным нос

элемент (диатомит), пропитанным высококипящей жидкостью (нитробензол, дибутилфталат и т. д.), и термокондуктометрический газоанализатор с самопишущим потенциометром ЭПП-09.

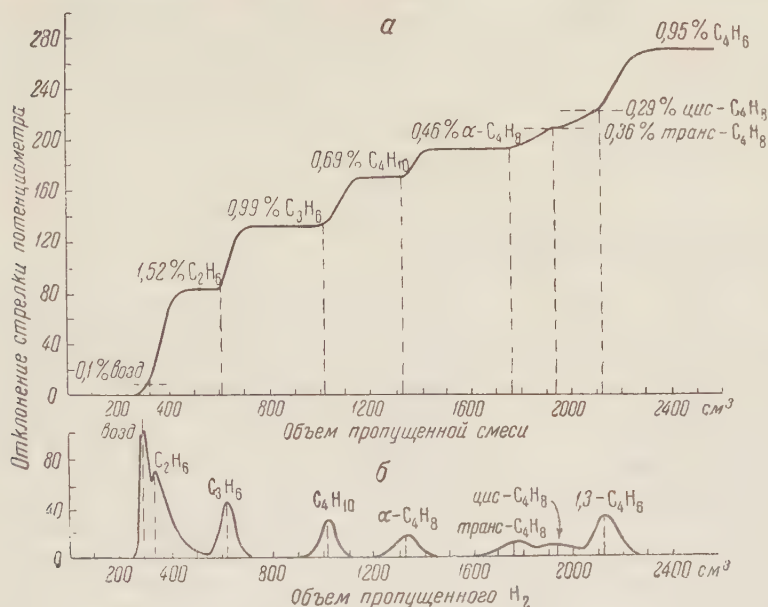


Рис. 2. Фронтальный (а) и проявительный (б) газожидкостный анализ многокомпонентных смесей

На рис. 1 приведены некоторые фронтальные диаграммы на газо-жидкостной колонке (диатомит + дибутилфталат; длина 1,65 м, $d = 5$ мм; скорость продувки 7 мл/мин). Они свидетельствуют о возможности пренебречь в первом приближении взаимным влиянием компонентов в неподвижной фазе: начало ступени C₃H₈ и ее высота, соответствующая одному и тому же содержанию пропилена (0,98%), на всех трех диаграммах одинаковы, несмотря на добавку дивинила и гексана. Гексан, в свою очередь, не оказывает влияния на высоту ступени дивинила (ср. рис. 1 б и 1 в).

Рис. 2 иллюстрирует возможность анализа восьмикомпонентной смеси диатомит + нитробензол; длина 16 м, $d = 5$ мм; скорость продувки мл/мин). На рис. 2 б приведена проявительная газожидкостная хроматограмма 50 см³ смеси того же состава, что и в опыте, представленном на рис. 2а, при одинаковых параметрах процесса (длина колонки, скорость за-носителя, точность детектирования). Сопоставление рис. 2а и 2б показывает, что каждой ступени на фронтальной диаграмме соответствует проявительный пик.

Фронтальный газо-жидкостный анализ может быть использован, наряду радиохроматографическим проявительным вариантом (5), для быстрого определения удельной радиоактивности компонентов газовой смеси. Для этого параллельно (или последовательно) кондуктометрическому газоанализатору газовый поток пропускают через радиометрическую ячейку, конструкция которой была описана ранее (6). Радиометрическая ячейка, в которую вмонтированы тонкостенные торцовые счетчики, включенные параллельно в интегрирующую схему измерителя скорости счета, позволяет определять радиоактивность газового потока на выходе из колонки. Показания радиометрической ячейки записываются одновременно с показаниями термокондуктометрического газоанализатора на одну ленту самописца.

Типичная фронтальная газо-жидкостная радиохроматограмма смеси воздуха, пропилена, дивинила и пентана в водороде показана на рис. 3,

(диатомит + дибутилфталат; длина колонки 1,65 м, $d = 5$ мм; скорость газа 7 мл/мин). Она показывает, что только два из четырех компонентов

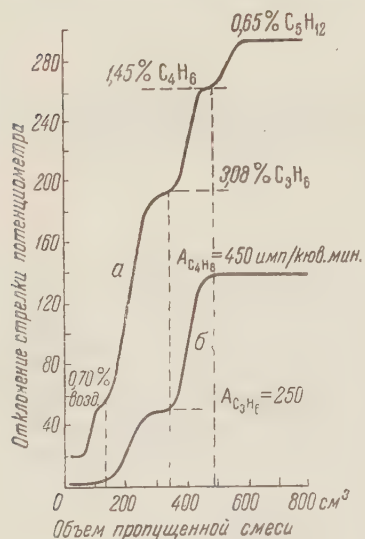


Рис. 3 Фронтальная газожидкостная радиохроматограмма. *a* — запись показаний термокондуктометрического газоанализатора, *б* — запись показаний радиометрической ячейки

вать водородом. Полученная десорбционная кривая $A'B'C'D'E'$ совпадает с фронтальной диаграммой $ABCDE$ и может быть с

(C_3H_6 и C_4H_6) радиоактивны, так как только для ступеней пропилена и дивинила на кривой *a* имеются соответствующие ступени на кривой *б*. Удельная радиоактивность компонента $I_{уд}$ легко определяется как отношение высоты ступени ΔI_i на кривой *б* к высоте ступени ΔC_i на кривой *a*.

$$I_{уд} = \frac{\Delta I_i}{\Delta C_i},$$

взятых в определенных масштабах. После окончания анализа, когда на фронтальной диаграмме не регистрируется больше новых ступеней, колонку подвергают десорбции продувая через нее с той же скоростью газ-носитель (H_2) до достижения стабильного положения нуля. Этот процесс продувки можно использовать для снятия десорбционной фронтальной диаграммы, по которой иногда также определяется состав смеси. На рис. 4 сплошной линией $ABCDE$ показана фронтальная диаграмма смеси пропилен-дивинил. В точке *E*, соответствующей моменту прекращения подачи в колонку смеси C_3H_6 и C_4H_6 , колонку начали продувать



Рис. 4. Абсорбционная и десорбционная фронтальные диаграммы смеси пропилен и дивинил

совмещена, если перенести кривую $EA'B'C'D'$ в точку *O*, совместив ось v с осью v' . Перенесенная десорбционная кривая $A''B''C''D''E''$ является зеркальным изображением фронтальной диаграммы $ABCDE$. После окончания десорбционного опыта колонка вновь готова к снятию хроматограммы.

Поступило
31 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, С. Явич, ЖПХ, 9, 1191 (1936). ² О. М. Тодес, ЖПХ, 18, 591 (1945). ³ С. Классон, Адсорбционный анализ смеси, 1950. ⁴ А. Т. Жаме, А. J. P. Martin, Biochem. J., 56, 679 (1952). ⁵ М. И. Яновский, Д. С. Капстин, В. А. Ноготков-Рютин, Сборн. Изотопы в катализе, 9, 1957. ⁶ М. Яновский, Радиохроматограф, Приборы и стенды, М., 1958.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Е. БРАВИНА

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ
СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 I 1958)

Увеличение поверхностного натяжения растворов неорганических солей в воде (1, 2) впервые было объяснено Вагнером (4) электростатическим отталкиванием ионов от поверхности раствора. Онзагер и Сэмарас (5), упростив дифференциальные уравнения Вагнера, рассмотрели случай растворов сильных одно-одновалентных электролитов в предположении, что диэлектрическая постоянная ϵ' внешней среды много меньше диэлектрической постоянной растворителя ϵ . В настоящей работе результат Онзагера — Сэмараса развивается в двух направлениях: во-первых, рассматривается случай растворов многовалентных электролитов несимметричного типа в предположении $\epsilon' \gg \epsilon$, и, во-вторых, учитывается ϵ' для случая растворов одно-одновалентных электролитов *.

1. В случае многовалентных электролитов несимметричного типа потенциальная энергия ионов i -го сорта может быть представлена в виде

$$U_i = W_i + z_i e \varphi = \frac{z_i^2 e^2}{4 \epsilon x} e^{-2 \kappa x} + z_i e \varphi, \quad (1)$$

где W_i — потенциал адсорбции, обусловленный взаимодействием иона с его электростатическим изображением с учетом экранирующего действия окружающих ионов; φ — потенциал, возникающий вследствие несимметричности электростатической картины и нарушения электронейтральности каждого элемента объема. Выражение для W_i , полученное Онзагером и Сэмарасом (5) для одно-одновалентных электролитов, применимо и в случае многовалентных электролитов, что следует из теории Дебая — Хюккеля (3), которая справедлива для электролитов любого типа. Потенциал φ удовлетворяет уравнению

$$\Delta \varphi = - \frac{4 \pi}{\epsilon} \sum_i z_i e n_i, \quad (2)$$

где

$$n_i = n_{0i} e^{-U_i / kT}. \quad (3)$$

Если ограничиться рассмотрением растворов достаточно малых концентраций, т. е. положить $\kappa q \ll 1$ ($1/\kappa$ — радиус Дебая — Хюккеля, $q \sim e^2 / \epsilon kT$ — расстояние, на котором энергия кулоновского взаимодействия сравнима со средней энергией теплового движения), то поверхностный слой можно разбить на две области $x \geq x_0$, где $q \ll x_0 \ll 1/\kappa$. В области I ($x \leq x_0$) можно пренебречь членом $z_i e \varphi$ и положить $e^{-2 \kappa x} \simeq 1$ в выражении для U_i , так как в этой области действие сил изображения значительно сильнее, чем действие остальных ионов (изображение находится на расстоянии $x \ll 1/\kappa$, а эффективный заряд ионной атмосферы на расстоянии $\sim 1/\kappa$).

* Как и в работе (5), специфическая адсорбция не учитывается.

Потенциал $\varphi_I(x)$ находим из уравнения

$$\frac{d^2\varphi_I}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i z_i e n_{0i} \left(\exp \left[-\frac{z_i^2 e^2}{4\pi k T x} \right] - 1 \right) \quad (4)$$

с граничным условием $(d\varphi_I/dx)_{x=0} = 0$ (непрерывность нормальной составляющей электростатической индукции в предположении $\varepsilon' = 0$). В области II ($x \geq x_0$) W_i/kT мало, так как $x \gg q$. Следовательно, имея в виду что $z_i e \varphi \ll kT$, (3) можно разложить в ряд по U_i/kT . В области I потенциал находим из уравнения

$$\frac{d^2\varphi_{II}}{dx^2} - \kappa^2 \varphi_{II} = \frac{\pi}{\varepsilon^2 k T} \sum_i (z_i e)^3 n_{0i} \frac{e^{-2\kappa x}}{x} \quad (5)$$

при граничном условии $\varphi_{II}(\infty) = 0$.

Рассмотрение, аналогичное проведенному Онзагером и Сэмарасом (5), показывает, что и в данном случае κ можно считать не зависящим от x .

Решения уравнений (4) и (5), считые гладким образом в точке $x = x_0$ однозначно определяют потенциал φ в области от 0 до ∞ .

Для изучения структуры поверхностного слоя введем величину $\Delta n_i = n_i(x) - n_{0i}$, которая отличается от нуля лишь в поверхностном слое. Удобно также ввести следующие параметры: $p_i = n_{0i}/n$ — число ионов i -го сорта, образующихся при диссоциации одной молекулы; u — расстояние в единицах: $1/\kappa$; $h = e^2 \kappa / 4\pi k T$ — малый параметр теории; $\ln z^* = \sum_i z_i^3 p_i \ln |z_i| / \sum_i z_i^3 p_i$. В этих обозначениях

$$\frac{\Delta n_i}{n} = p_i \left(\exp \left[-\frac{z_i^2 h}{u} \right] - 1 \right) \quad \text{при } u \leq u_0$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n_i}{n} = & -p_i z_i^3 h \frac{e^{-2u}}{u} - \frac{z_i p_i}{2} h \frac{\sum_k z_k^3 p_k}{\sum_k z_k^3 p_k} \left[e^{-u} \int_u^\infty \frac{e^{-v}}{v} dv - \right. \\ & \left. - e^{-u} \int_{3u}^\infty \frac{e^{-v}}{v} dv - 2e^{-u} \left(\ln \frac{1}{\sqrt{3} h z^{*2}} - 1 + 2\gamma \right) \right] \quad \text{при } u \geq u_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Для распределения плотности заряда ρ находим:

$$\frac{\rho}{en} = \sum_i z_i p_i \left(\exp \left[-\frac{z_i^2 h}{u} \right] - 1 \right) \quad \text{при } u \leq u_0$$

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{en} = & -\sum_i z_i^3 p_i h \frac{e^{-2u}}{u} - \frac{h}{2} \sum_i z_i^3 p_i \left[e^{-u} \int_u^\infty \frac{e^{-v}}{v} dv - e^{-u} \int_{3u}^\infty \frac{e^{-v}}{v} dv - \right. \\ & \left. - 2e^{-u} \left(\ln \frac{1}{\sqrt{3} h z^{*2}} + 1 - 2\gamma \right) \right] \quad \text{при } u \geq u_0, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\gamma = 0,577 \dots$ постоянная Эйлера.

В отличие от одно-одновалентных электролитов, плотность заряда не равна тождественно нулю, однако, как можно показать, поверхностный слой в целом электрически нейтрален.

Зависимости ρ/en и $\Delta n_i/n$ для растворов электролитов типа MgJ_2 изображены на рис. 1 и 2.

Изменение поверхностного натяжения следующим образом связано с величиной адсорбции (6) Λ :

$$\Delta\sigma = -kT \sum_i \int \Lambda_i d \ln a_i. \quad (8)$$

Вычисления приводят к следующим результатам:

$$\Delta_i = -\frac{n_{0i}(z_i e)^2}{4\epsilon kT} \left(1 - 2\gamma + \ln \frac{2\epsilon kT}{z_i^2 e^2 \kappa} \right) + \frac{\pi n_{0i} z_i e}{\epsilon^2 (kT)^2 \kappa^2} \sum_k (z_k e)^3 n_{0k} \left(1 - 2\gamma + \ln \frac{2\epsilon kT}{\kappa (z_k e)^2} \right); \quad (9)$$

$$\Delta\sigma = \frac{kT\kappa^2}{16\pi} \left(\frac{3}{2} - 2\gamma + \ln \frac{2\epsilon kT}{e^2 \kappa} \right) - \frac{kT\kappa^2}{16\pi} \frac{\sum_i (z_i e)^2 n_{0i} \ln(z_i e)^2}{\sum_i (z_i e)^2 n_{0i}}. \quad (10)$$

Практически формула (10) удобна в виде

$$\Delta\sigma = 39,7 \left(\sum_i z_i p_i \right) \frac{m}{\epsilon} \lg \left[2,28 \cdot 10^{-13} \frac{(\epsilon T)^3}{z_0^4 \sum_i z_i^2 p_i^2 m} \right], \quad (11)$$

где m — концентрация в молях на литр.

В случае одно-одновалентных электролитов этот результат совпадает с предельным законом Онзагера—Сэмараса⁽⁵⁾. Как можно показать, общая формула, полученная ими, не имеет смысла, так как поправка к предельному закону, содержащаяся в ней, того же порядка, что и производимые авторами пренебрежения.

2. Пусть некоторый ион с зарядом e находится в начале координат. Границей раздела электролит — внешняя среда считаем плоскость $z = z_0 > 0$. Потенциал ϕ , создаваемый ионом и его атмосферой в среде с диэлектрической постоянной ϵ и потенциал ϕ' во внешней среде определяются следующими уравнениями и граничными условиями:

$$\Delta\phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho; \quad \Delta\phi' = 0; \quad (12)$$

$$[\phi - \phi']_{z=z_0} = 0; \quad \left[\epsilon \frac{\partial\phi}{\partial z} - \epsilon' \frac{\partial\phi'}{\partial z} \right]_{z=z_0} = 0. \quad (13)$$

Для плотности заряда можно написать $\rho = e\delta(r) + \sum_i e_i n_i$, где $\delta(r)$ — дельта-функция. Следуя методу Дебая — Хюккеля, приводим уравнение (12) к виду

$$(\Delta - \kappa^2) \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} e\delta(r). \quad (12')$$

Произведем преобразование Фурье по переменным x, y . Для компоненты Фурье $\phi_h(z)$ получим уравнение

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - k_1^2 - k_2^2 - \kappa^2 \right) \phi_h = -\frac{e}{\epsilon\pi} \delta(z).$$

Рис. 2. $\delta n_1 du = \delta n'_1 d \lg u$; $\delta n_2 du = \delta n'_2 d \lg u$
I — $\delta n'_1 / n$; II — $\delta n'_2 / n$

Наличие δ -функции приводит к тому, что для $z \neq 0$

$$\frac{d^2\phi_h}{dz^2} - (k^2 + \kappa^2) \phi_h = 0 (k^2 = k_1^2 + k_2^2), \quad (14)$$

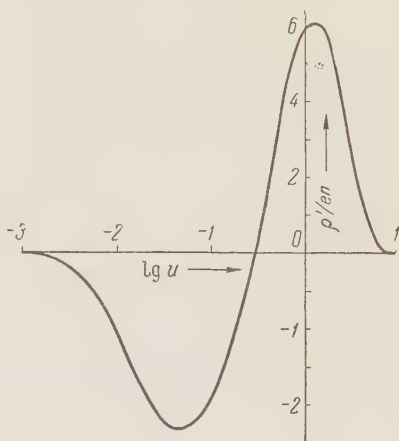
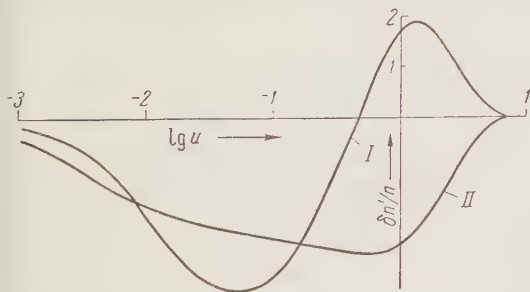


Рис. 1. $\phi du - \phi' d \lg u$



и в точке $z = 0$ имеется скачок первой производной

$$\left. \frac{d\varphi_h}{dz} \right|_{-0}^{+0} = -\frac{e}{\varepsilon\pi}. \quad (15)$$

Сама же функция $\varphi_h(z)$ в нуле непрерывна.

Для $\varphi'_h(z)$ аналогичным образом находим:

$$\frac{d^2\varphi'_h}{dz^2} - k^2\varphi'_h = 0. \quad (16)$$

Граничные условия

$$[\varphi_h - \varphi'_h]_{z=z_0} = 0, \quad \left[\varepsilon \frac{d\varphi_h}{dz} - \varepsilon' \frac{d\varphi'_h}{dz} \right]_{z=z_0} = 0. \quad (17)$$

Потенциал φ_e , создаваемый электростатическим изображением иона с учетом экранирования, в точке нахождения данного иона равен

$$\varphi_e = [\varphi - (\varphi)]_{z_0=\infty} \big|_{x=0, y=0, z=0}. \quad (18)$$

Член $(\varphi)_{z_0=\infty}$ соответствует потенциалу, создаваемому ионом и его атмосферой вдали от поверхности.

Выразив φ и $(\varphi)_{z_0=\infty}$ через компоненты Фурье, получим

$$\begin{aligned} \varphi_e = & \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_h(z) e^{i(k_1x+k_2y)} dk_1 dk_2 + \right. \\ & \left. + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \{ -[\varphi_h(z)]_{z_0=\infty} e^{i(k_1x+k_2y)} dk_1 dk_2 \} \right]_{x=0, y=0, z=0}. \end{aligned} \quad (19)$$

Заметим, что здесь нельзя полагать x, y, z равными нулю в каждом из членов суммы, так как они обращаются в бесконечность. Однако это можно сделать после сложения подынтегральных выражений. В результате после некоторых преобразований найдем

$$\varphi_e = \frac{e}{\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\lambda\varepsilon - \varepsilon' \sqrt{\lambda^2 - k^2}}{\lambda\varepsilon + \varepsilon' \sqrt{\lambda^2 - k^2}} e^{-2\lambda z_0} d\lambda \quad (\lambda = \sqrt{k^2 + k^2}). \quad (20)$$

Потенциал адсорбции $W(z) = e\varphi_e/2$ не выражается в элементарных функциях. При вычислении величины адсорбции Λ , учитывая малость параметра κq , в области $z \ll 1/\kappa$, функцию $W(z)$ можно существенно упростить; в области же $z \gg q$ экспонента, содержащая $W(z)$, может быть разложена в ряд. Это дает возможность выразить Λ в элементарных функциях.

Вычисления дают:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma = & \frac{e^2(\varepsilon - \varepsilon')n}{2\varepsilon(\varepsilon + \varepsilon')} \left[\ln \frac{2\sqrt{2}\varepsilon kT(\varepsilon + \varepsilon')}{\kappa e^2(\varepsilon - \varepsilon')} + \right. \\ & \left. + \frac{3}{2} - 2\gamma - \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon'} \right) \ln 2 + \frac{2\varepsilon^2}{(\varepsilon - \varepsilon')^2} \ln \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon^2} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

При $\varepsilon' = 0$ это выражение находится в полном соответствии с результатами Онзагера — Сэмараса ⁽⁵⁾.

В заключение выражаю благодарность проф. В. Г. Левичу за постановку задачи и проф. Е. М. Лифшицу за ряд ценных указаний.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 I 1958 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Heydweiller, Ann. Phys., **33**, 145 (1910). ² G. Schwenker, Ann. Phys., **11**, 525 (1931). ³ P. Debye, E. Hückel, Phys. Zs., **24**, 185 (1923). ⁴ G. Wagnier, Phys. Zs., **25**, 474 (1924). ⁵ L. Onsager, N. T. Samaras, J. Chem. Phys., **2**, 528 (1934). ⁶ Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952.

Я. Е. ГЕГУЗИН

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 15 I 1958)

1. Экспериментальный материал, накопленный при изучении необратимой деформации металлов, происходящей при высоких температурах и нагрузках, когда скорость удлинения пропорциональна нагрузке ($\dot{\epsilon} \sim P$), вполне удовлетворительно описывается в рамках представлений о диффузионном механизме явления⁽¹⁻³⁾. Лежащая в основе этих представлений идея заключается в следующем: макроскопически наблюдаемая ползучесть есть следствие направленного самодиффузионного потока вакансий, который происходит под влиянием градиента концентраций вакансий, пропорционального приложенной извне нагрузке. Коэффициент пропорциональности между скоростью удлинения и приложенной нагрузкой — так называемый коэффициент текучести, $\kappa = 1/\eta$, где η — коэффициент вязкости, оказывается пропорциональным произведению концентрации вакантных узлов (\cdot) на коэффициент самодиффузии вакансий D_b^s при температуре опыта:

$$\kappa = \frac{1}{\eta} \sim \xi D_b^s. \quad (1)$$

Соотношение (1), вообще говоря, должно быть одинаково применимо как к однокомпонентным объектам, так и к объектам, состоящим из атомов нескольких сортов, если эти объекты являются неупорядоченными твердыми растворами замещения (н. т. р. з.).

2. Известно⁽⁴⁾, что между коэффициентами самодиффузии вакансий и атомов (D_a^s) имеет место следующее соотношение:

$$\xi D_b^s = D_a^s. \quad (2)$$

В случае двухкомпонентных растворов аналогичное соотношение можно записать в виде:

$$\xi D_b^s = C D_A^s + (1 - C) D_B^s \quad (3)$$

и в общем случае n -компонентного раствора:

$$\xi D_b^s = \sum_{i=1}^n C_i D_i^s. \quad (4)$$

В записанных соотношениях D_i^s — коэффициент самодиффузии n -й компоненты в растворе, где ее концентрация составляет C_i . В (2) — (4) учтено, что концентрация вакансий пренебрежимо мала по сравнению с суммарной концентрацией атомов $\xi \ll \sum_{i=1}^n C_i = 1$.

Соотношения (2) — (4) естественно следуют из представлений о вакансионном механизме самодиффузии и являются записью следующего очевидного

утверждения: вероятность элементарного акта самодиффузионного перемещения одного из атомов твердого раствора (независимо от сорта атома!) равна вероятности элементарного акта самодиффузионного перемещения вакансий.

Имея в дальнейшем в виду двухкомпонентные твердые растворы, а также учтя (1), (3) и то обстоятельство, что коэффициент вязкости раствора с температурой меняется по экспоненциальному закону, можно записать следующее соотношение:

$$\frac{1}{\eta} \sim CD_A^s + (1 - C) D_B^s \sim e^{-\theta(C)/RT}, \quad (5)$$

где $\theta(C)$ — энергия активации процесса диффузионной ползучести раствора, зависящая от его концентрации. Из соотношения (5), естественно, следует выражение, определяющее величину $\theta(C)$:

$$\theta(C) = R \frac{\Delta [\ln (CD_A^s + (1 - C) D_B^s)]}{\Delta (1/T)}. \quad (6)$$

Согласно (6), величина $\theta(C)$ может быть определена, если известны концентрационная и температурная зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов раствора. Эти зависимости могут быть определены, например, в опытах с использованием радиоактивных изотопов.

3. Величина $\theta(C)$ может быть определена способом, отличным от описанного выше и основанным на знании констант, характеризующих соответствующую диаграмму равновесия. Известно, что скачок энтропии при плавлении (ΔS) практически одинаков для всех металлов, имеющих один и тот же тип кристаллической решетки. Естественно предположить*, что в случае твердых растворов замещения на данной основе ΔS не будет зависеть ни от сорта растворяемых атомов, ни от их концентрации, а определится типом кристаллической решетки металла-основы. Предполагая независимость ΔS от C , можно ввести понятие об эффективной температуре плавления сплава ($T_s(C)$), являющегося н. т. р. з.:

$$T_s(C) = T_s(O) \frac{Q_h(C)}{Q_h(O)} = \frac{Q_h(C)}{\Delta S}, \quad (7)$$

где $T_s(O)$ — температура плавления металла-основы, $Q_h(C)$ — «конфигурационная» теплота плавления раствора с концентрацией C . Напомним, что «конфигурационная» теплота плавления сплава — это теплота, идущая на изменение его фазового состояния и равная полной экспериментально измеряемой теплоте плавления за вычетом теплоты, идущей на нагрев сплава в области расслоения (7).

Характеризуя плавление н. т. р. з. определенной температурой, мы тем самым сопоставляем его с некоторым чистым металлом, имеющим ту же решетку, что и раствор, и теплоту плавления, равную $Q_h(C)$. Учитывая известное (7) выражение, определяющее $Q_h(C)$ и применив к случаю н. т. р. з. ранее установленную В. З. Бугаковым (8) связь между энергией активации процесса самодиффузии (а также и вязкого течения — см. выше) и температурой плавления металла ($\theta = 20RT_s$), можно записать:

$$\theta(C) = \frac{20R}{\Delta S} [Q_A(1 - C) + Q_B C + NC(1 - C)(u_0^I - u_0^{II})]. \quad (8)$$

Здесь Q_A и Q_B — теплоты плавления компонентов в расчете на 1 моль, u_0^I и u_0^{II} — соответственно энергии смешения в жидкой и твердой фазах в расчете на частицу, N — число Авогадро. Формула (8) дает возможность

* Предположение о независимости скачка энтропии при плавлении н. т. р. з. от концентрации раствора ранее было сделано Б. Я. Пинесом (5, 6) и использовано им при проведении расчетов простейших диаграмм равновесия двойных сплавов и некоторых физических характеристик твердых растворов.

вычислить $Q(C)$, если известны теплоты плавления компонентов и разность энергий смешения в жидкой и твердой фазах. Последняя может быть определена по контурам соответствующей диаграммы равновесия (^{5, 6, 9}).

4. Таким образом, могут быть указаны три независимых способа нахождения величины энергии активации процесса диффузионной ползучести н. т. р. з.:

а) По данным о температурной зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов раствора в растворе заданной концентрации (см. формулу (6)).

б) По данным о теплотах плавления компонентов раствора и о величине $\Delta u_0 = u_0^I - u_0^{II}$, определяемой по диаграмме равновесия (см. формулу (8)).

в) Экспериментально — по данным о температурной зависимости скорости диффузионной ползучести н. т. р. з. заданной концентрации.

Все три указанных способа можно проверить на примере системы Au—Ni. Для реализации первого способа воспользуемся данными работ (^{10, 11}),

в которых с помощью метода радиоактивных изотопов изучались температурные и концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии атомов золота и никеля во всем диапазоне концентраций их растворов. Результаты проведенного нами расчета зависимости $\theta(C)$ с использованием формулы (6) приведены на рис. 1.

Для вычисления $\theta(C)$ по второму из указанных способов нами была определена величина Δu_0 по положению точки равных концентраций с использованием формул, содержащихся в (⁹), которая оказалась $\Delta u_0 = -1,2 \cdot 10^{-13}$ эрг/част = $-1,75$ ккал/моль, и принято, что $\Delta S = 2,3$ кал/г·град. Для сопоставления результатов расчета $\theta(C)$ по формулам (6) и (8) удобно сравнить отклонения кривых $\theta(C)$ от прямой, соединяющей значение энергий активации диффузионного крипа компонентов раствора*. В случае формулы (8) эта величина определяется соотношением: $L(C) = \frac{20}{\Delta S} NC(1-C)\Delta u_0$, изображенным на рис. 1 пунктирной линией. Как следует из рис. 1, оба использованных способа приводят к согласным результатам.

Для того, чтобы экспериментально определить величину $\theta(C)$, мы провели крипные испытания с образцами сплава Au—Ni (50—50 ат. %) при температурах 800, 860, 920°. Измерения производились в ранее описанном (¹³) кварцевом приборе. Для обеспечения надежного значения величины θ , не искаженного возможным отличием размеров зерен (¹⁵) в различных образцах, серия измерений при различных температурах производилась на одном и том же образце. Полученное в этих опытах значение $\theta_{C=1/2}$ оказалось равным $45 \pm 2 \cdot 10^3$ кал/моль. На рис. 1 это значение изображено черной точкой и вполне удовлетворительно совпадает со значениями, следующими из (6) и (8).

5. Нами были также предприняты опыты со сплавами системы Cu—Ni и Pb—Sn. В случае этих систем отсутствуют сведения о величинах D_i^s , почему определение $\theta(C)$ было произведено по формуле (8) и экспериментально. Значения Δu_0 для этих систем определялись ранее (^{9, 12}), они соот-

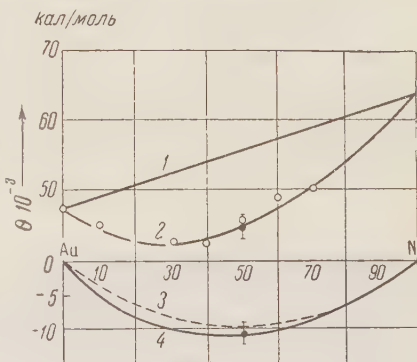


Рис. 1. 1, 2 — зависимость $\theta(C)$: 1 — в предположении закона аддитивности ($\Delta u = 0$, см. формулу (8)); 2 — по формуле (6); 3, 4 — отклонение $\theta(C)$ от аддитивности: 3 — найденное по формуле (8), 4 — найденное вычитанием кривой 1 из кривой 2

* Значение θ_{Ni} заимствовано из работы (¹⁴).

Сплав	Тип диаграммы равновесия	Δu_0 , эрг/част.	θ ккал/моль		
			по (6)	по (8)	эксп.
Cu	„Сигара“	0	—	53,4	54±1,6
Cu — Ni (75%—25%)			—	57,0	56,9±1,6
Cu — Ni (50%—50%)			—	58,9	59±1,6
Pb	Эвтектическая с ограниченной растворимостью	$-3 \cdot 10^{-14}$	—	24,0	25,2±1,8
Pb — Sn (85%—15%)			—	21,7	21,1±1,8
Pb — Sn (75%—25%)			—	19,9	21,2±1,8
Au — Ni (50%—50%)	Точка равных кон- центраций в ми- нимуме	$-1,2 \cdot 10^{-13}$	44,5	46,0	45±2

ветственно равны: $\Delta u_0^{\text{Cu-Ni}} = 0$; $\Delta u_0^{\text{Pb-Sn}} = -3 \cdot 10^{-14}$ эрг/част (имеется в виду α -раствор олова в свинце). Измерение скорости диффузионной ползучести проводилось на чистых металлах и сплавах двух различных концентраций. Результаты, полученные при расчете величины θ и при ее экспериментальном определении, сведены в табл. 1.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
10 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Herring, J. Appl. Phys., **21**, № 5 (1950). ² Я. Е. Гегузин, Л. О. Марон, Б. Я. Пинес, ДАН, **87**, № 4 (1952). ³ Б. Я. Пинес, Усп. физ. наук, **52**, в. 4 (1954). ⁴ Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, М., 1948. ⁵ Б. Я. Пинес, Изв. Сект. физ.-хим. анал., **16**, в. 1 (1943). ⁶ Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, **13**, в. 11—12 (1943). ⁷ Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, ДАН, **85**, № 3 (1950). ⁸ В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, М.—Л., 1948. ⁹ Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, ДАН, **85**, № 4 (1950). ¹⁰ A. D. Kurtz, B. L. Averbach, M. Cohen, Acta Metall., **3**, 442 (1955). ¹¹ J. E. Reynolds, B. L. Averbach, M. Cohen, Acta Metall., **5**, 29 (1957). ¹² Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, ЖФХ, **25**, в. 10 (1951). ¹³ Я. Е. Гегузин, В. И. Кудрик, Физ. мет. и металловед., **7**, 19 (1958). ¹⁴ J. Weertman, P. Shahinian, J. Metals, **10**, 1223 (1956). ¹⁵ Я. Е. Гегузин, В. З. Бенгус, Физ. мет. и металловед., **1**, в. 2 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Я. ГОХШТЕЙН и Я. П. ГОХШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 II 1958)

Наряду с определением емкости (¹⁻³) и поверхностного натяжения (^{4, 5}) для изучения анодных и катодных пленок может быть полезным описываемый ниже метод.

Электролизер с исследуемым раствором включался в обычную полярографическую цепь. При поддержании потенциала ртутного капельного электрода постоянным в цепи происходят дискретные изменения тока. Их можно наблюдать на осциллографическом полярографе. Ток резко возрастает до некоторой величины и затем плавно спадает до нуля (рис. 1). Ин-

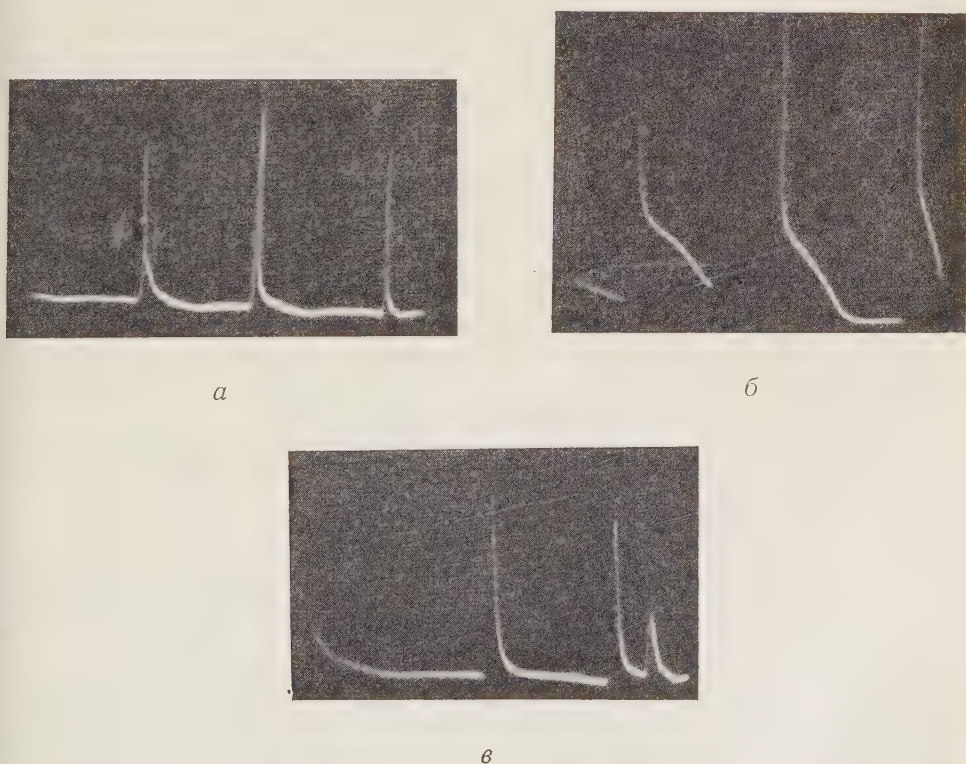


Рис. 1. Осциллограммы растворов: *а* — 0,1 N KCl, *б* — 0,1 N KJ, *в* — 0,1 N Na₂S.
Потенциал капельного электрода $U = +0,6$ в. отн. Hg

тервалы потенциалов, при которых наблюдается этот эффект, а также форма и размер импульса неодинаковы для различных веществ: ряд растворов не дает импульсов, у многих растворов импульсы наблюдаются в анодной

области и, наконец, есть растворы, обнаруживающие их в катодной и анодной областях (табл. 1).

Потенциалы исчезновения и появления импульсов неодинаковы. В обоих случаях изменение наступает с некоторым опозданием. Так, для KHSO_4 при

Таблица 1

Электролит 0,1 N	U_a в (отн. Нг)	U_1 в (отн. Нг)
NH_4F	+1,9	+2,4
KCl	+0,02	+0,03
KBr	+0,02	+0,6
KJ	+0,13	+1,5
KHSO_4	+1,5	+3,7
Na_2S	выше +3,5 и от -0,1 до -0,9	—

увеличении положительного потенциала импульсы возникают при $U_1 = 3,7$ в и пропадают при $U_2 = 1,5$ в, когда потенциал уменьшается. За время существования одной капли число импульсов для ряда растворов достигает 10 000. Амплитуда и продолжительность импульса увеличиваются с ростом капли.

Несмотря на флуктуации этих величин, в частности частоты и числа импульсов, зависимость их от времени каждый раз воспроизводится с точностью до коэффициента пересчетного

устройства, который был равен 64. Это означает, что сопоставление чисел импульсов, полученных двумя одинаковыми опытами, обнаружит различие, не превышающее 64 при общем числе импульсов в несколько тысяч. Хорошая воспроизводимость указывает на устойчивую статистическую закономерность в процессе разрушения пленки.

На рис. 1 видно различие между формами импульсов для различных растворов. Однако концентрации и потенциалы способны сильно менять форму кривых и, хотя различие сохраняется на преобладающем интервале потенциалов, все же на некоторых участках можно наблюдать сходство. Это позволяет сделать вывод о том, что описываемые процессы, протекающие в различных растворах, имеют одну и ту же структуру во времени.

Причиной возникновения импульсов тока является образование пленки на растущей капле ртути. Образовавшись на свежей поверхности электрода, пленка деформируется и, достигнув критического натяжения, лопается.

Размеры капли и число импульсов, снятое за время роста капли, позволяют оценить вновь освобожденную поверхность величиной порядка 10^{-4} мм². Частота процесса в сочетании с другими данными позволяет определить степень деформации и механические свойства пленки. Однако количественная оценка усложняется нарушением симметрии. Действительно, сферическую симметрию капли здесь нельзя использовать, так как участок разрушения пленки в сотни раз меньше поверхности капли. Это в свою очередь вызывает местные неравномерности в росте капли: различные области поверхности растут попеременно. Под микроскопом неравномерность проявляется в виде волнения поверхности. То обстоятельство, что импульсы тока не накладываются друг на друга, указывает на рост в данный момент времени только одного участка капли. Длительность одностороннего роста указывает, что свежесформованная пленка обладает меньшей прочностью и, следовательно, более тонка. Поэтому разрывы происходят на одном участке поверхности до тех пор, пока натяжение пленки в этом месте не уменьшится. Причиной его уменьшения при постоянстве давления ртути является уменьшение радиуса кривизны растущего участка. Действительно, рассматривая равновесие участка пленки (при щелевом разрыве пленки можно ограничиться двумерным случаем), получим (рис. 2):

$$\Sigma_x = -2Py + 2T(x) \frac{1}{V1 + y'^2} = 0.$$

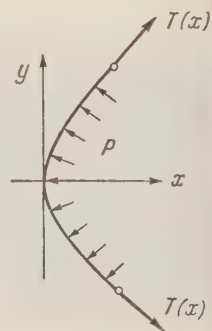


Рис. 2. Зависимость числа импульсов N и амплитуды, выраженной в условных единицах (A_0), от времени

$$T(x) = Py \sqrt{1 + y'^2}$$

$$T(0) = P \lim_{y' \rightarrow 0} \frac{y'}{\left(\frac{1}{\sqrt{1 + y'^2}}\right)'} = - \frac{P}{\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}} = -PR.$$

Здесь T — натяжение, P — давление, R — радиус кривизны. Различная толщина пленки в двух точках поверхности показывает, что ее рост происходит и после того, как она становится мономолекулярной. Об этом свидетельствует и количество осажденного вещества, эквивалентное току одного импульса.

Обратимся к величинам, способным характеризовать описанный процесс. Экспериментально могут быть определены, как функция времени, амплитуда и длительность импульсов (осциллографический полярограф), их число и частота (пересчетное устройство), распределение по амплитудам (анализатор импульсов). Изменение числа импульсов со временем хорошо воспроизводится от капли к капле, что позволяет опираться на эту величину в количественных расчетах. Графики числа импульсов и распределения по амплитудам для KHSO_4 изображены на рис. 3.

При малой толщине пленка не изменяет скорости роста капли. Введем обозначения: S_0 и S — площади участка до и после деформации, σ_0 — критическое напряжение пленки, N — число импульсов с момента появления капли, τ — длительность импульса, t — время, i_0 — амплитуда импульса. Тогда $S \sim t^{2/3}$.

Чтобы сделать первое приближение в теоретическом определении $\frac{dN}{dt}(t)$, i_0 и τ , предположим деформацию пленки упругой, а толщину одинаковой на всей поверхности.

Тогда $\sigma = k \frac{S - S_0}{S_0}$ или $\frac{d\sigma}{dt} = \frac{k}{S_0} \frac{dS}{dt}$; $\frac{dN}{dt} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{k}{\sigma_0 S_0} \frac{dS}{dt}$.

Учитывая, что $S_0 \approx S \sim t^{2/3}$, получим

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2}{3} \frac{k}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{t}; \quad \tau = \frac{dt}{dN} = \frac{3}{2} \frac{k}{\sigma_0} t.$$

Размер поверхности, освобождаемой после разрушения пленки

$$\delta = \frac{dS}{dt} \tau \sim t^{1/3}.$$

Так как ток i_0 пропорционален свободной поверхности, то $i_0 \sim t^{1/3}$. Из опытных данных

$$\frac{dN}{dt} \sim t^{-2/3}; \quad i_0 \sim t^{1/3}.$$

Таким образом, упрощенный расчет позволяет качественно объяснить изменение со временем амплитуды и частоты импульсов. Для точного количественного совпадения следовало учесть остаточную деформацию пленки, распределение ее толщины и кривизну капли. Из-за флуктуаций решение такой задачи представляет трудности.

Однако с кинетической точки зрения больший интерес представляет рассмотрение одного импульса, или процесса, однократно протекающего на свежесвобожженной поверхности электрода. Так как эта поверхность составляет около 0,0001 от средней поверхности капли, то участок можно считать плоским. Монотонный спад тока, наблюдающийся на осциллограм-

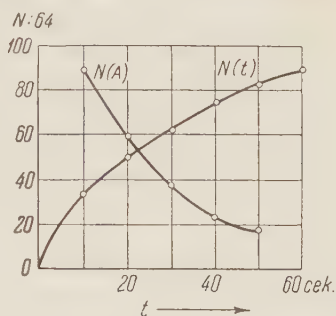


Рис. 3

мах для 0,1 N KCl и 0,1 N Na_2S , легко объяснить, если предположить, что определяющей стадией процесса является не диффузия, а электрохимическая реакция. В этом случае ток $i(t)$ пропорционален концентрации раствора C_0 и активной поверхности электрода $S_0 - S(t)$:

$$i(t) = kC_0[S_0 - S(t)], \quad (1)$$

где k — коэффициент пропорциональности, S_0 — свежая поверхность, $S(t)$ — поверхность, занятая пленкой:

$$S(t) = \frac{m}{lhd} \int_0^t i(t) dt. \quad (2)$$

Здесь m — электрохимический эквивалент одного из ионов, участвующих в образовании пленки, l — содержание этого иона в веществе пленки, d — удельный вес и h — толщина пленки.

Подставляя (2) в (1) и разрешая относительно $i(t)$ полученное уравнение, приходим к выражению для тока импульса:

$$i(t) = i(0) \exp \left[-\frac{km}{lhd} C_0 t \right]. \quad (3)$$

Из (2) $S(0) = 0$, поэтому из 1 следует:

$$i(0) = kC_0S_0.$$

Пропорциональность между начальной концентрацией C_0 и максимальным током импульса $i(0)$ хорошо подтверждается на опыте для концентраций меньших 0,1 N .

Сходство осциллограмм 0,1 N KCl и 0,1 N Na_2S с экспонентой при $U = -0,6$ в не позволяет, однако, сделать вывод об абсолютной правильности допущений, принятых при выводе (3). Действительно, при меньших потенциалах экспоненциальный закон спада тока для растворов KCl и Na_2S нарушается. Для 0,1 N KJ он не выполняется при любых потенциалах из рис. 1б видно, что в средней части импульса спад тока резко замедляется и затем снова возрастает. Причины появления этой волны в центральной части импульса еще недостаточно ясны. Можно предположить, что в этом сказывается влияние нестационарной диффузии, т. е. возрастание со временем потока вещества к электроду. Возможно и влияние других явлений, например, кристаллизации пленки ⁽⁶⁾ и связанного с этим увеличения ее пористости.

Авторы выражают благодарность акад. А. Н. Фрумкин за помощь в работе.

Поступило
22 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 44—57. ² S. E. S. El. Wakkard, T. M. Saleh, J. Chem. Soc., 1955, 1489. ³ L. Young, Trans. Farad. Soc., 53, 6, 841 (1957). ⁴ А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 451 (1928). ⁵ C. C. Addison, W. E. Addison, D. H. Kerridge, J. Chem. Soc., 1955, 3047. ⁶ H. R. Thirsk, Proc. Phys. Soc., B, 66, 129 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. КАРПЕНКО и Р. И. КРИПЯКЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТАЛИ НА ЕЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 24 I 1958)

Нами были проведены опыты по выяснению влияния поляризации стали на ее механические свойства в различных электролитах. Специальное приспособление на стандартной испытательной разрывной машине ИМ-12 позволяло разрывать стальные образцы в электролите при их анодной либо катодной поляризации внешним источником тока и определять механические характеристики стали в процессе ее поляризации.

Чтобы иметь возможность наблюдать эффект снижения пластичности, наши опыты проводились с мягкой отожженной сталью-3, перлит-ферритной структуры. Образцы из этой стали диаметром 10 мм при рабочей длине 100 мм перед испытанием промывались авиационным бензином и десорбировались активированным углем. При катодной поляризации стали в качестве анода брались также мягкая сталь-3, свинец, медь и графит. В качестве электролита применялись водные растворы 26% серной кислоты, 18% едкого натра или 3% NaCl. Плотность тока при поляризации изменялась от 0 до ± 60 а/дм²; близ нуля в некоторых случаях изменения плотности тока производились через интервалы в 0,005 а/дм².

Испытания на разрыв проводились с постоянной скоростью растяжения $V = 2$ мм/мин, включение тока производилось одновременно с включением в работу разрывной машины. Электролит заливался непосредственно перед началом опыта. Весь опыт продолжался 10—15 минут. Целью опыта было определение предела прочности $\sigma_{пч}$, предела текучести σ_T , истинного напряжения при разрыве $\sigma_{ист}$ (все — в кг/мм²), относительного удлинения δ_{10} и относительного сужения ψ стали при разрыве (в процентах) в процессе ее поляризации, причем каждая точка определялась как среднее из трех опытов.

Мягкая отожженная сталь-3 при ее растяжении в воздухе давала ярко выраженную площадку текучести, значительное удлинение и поперечное сужение (рис. 1, а), а также появление фигур текучести. То же самое наблюдалось при растяжении образцов с той же скоростью в электролите без поляризации от внешнего источника тока, а также в электролите при анодной поляризации растягиваемого образца; при этом образцы покрывались тонкой коркой окислов, а пластичность стали лишь незначительно изменя-

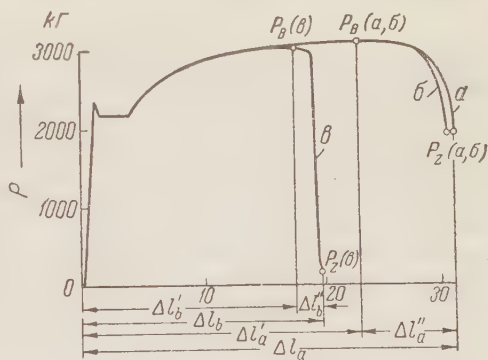


Рис. 1. Диаграмма растяжения различно поляризованной отожженной стали-3. а — в воздухе, б — при анодной поляризации $D_a = 10$ а/дм², в — при катодной поляризации $D_k = 10^*$ а/дм². Электролит — кислый, анод и катод Fe

лась (рис. 1, б). Для всех случаев отношение сосредоточенной деформации $\Delta l''$ к полной Δl составляло $\sim 25 \div 30\%$.

Совершенно иные результаты наблюдались при растяжении катодно-поляризуемых образцов. Эти образцы разрушались хрупко, причем разру-

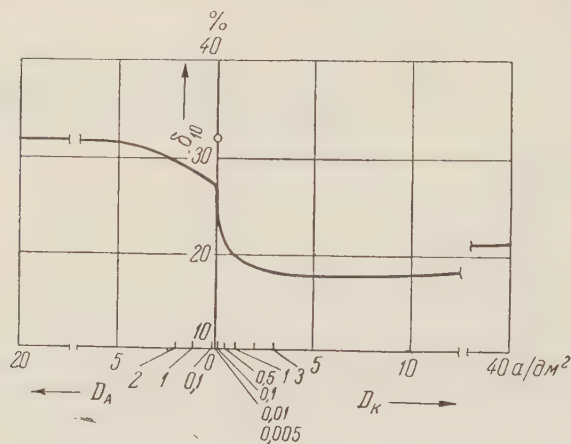


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения δ_{10} отожженной стали-3 от величины и знака поляризации. Электролит кислый, анод и катод Fe. Точка A — значения δ_{10} в воздухе

шение происходило в основном по плоскостям максимальных касательных напряжений (по фигурам текучести). При катодной поляризации образцов особенно сильно уменьшались показатели пластичности δ_{10} и ψ и истинное напряжение при разрыве $\sigma_{ист}$; пределы прочности и текучести не изменялись. Отношение сосредоточенной деформации к полной резко снижалось и составляло всего лишь 9—12% (рис. 1, в).

На рис. 2 приведена кривая изменения относительного удлинения δ_{10} отожженной стали-3 в за-

висимости от знака поляризации и плотности тока, причем анодом при катодной поляризации и катодом при анодной поляризации было железо, электролит — кислый. Аналогичные кривые получались для относительного сужения и истинного напряжения при разрыве*.

Как видно из диаграммы (рис. 2), анодная поляризация (при больших плотностях тока) не влияет на механические свойства стали. При малых плотностях тока анодной поляризации наблюдается некоторое снижение пластичности и истинного напряжения при разрыве по сравнению с данными, полученными в воздухе (точка A). Испытания в электролите без наложения тока от внешнего источника, т. е. в условиях обычной электрохимической коррозии, когда на стальном образце появляются микрокатодные и микроанодные участки, давали снижение пластичности (на 26%) и истинного разрывного усилия, хотя разрушение и происходит с наличием шейки, образующейся так же, как и в воздухе. При наложении катодного потенциала — даже самых малых плотностей тока ($0,005 \text{ а/дм}^2$) образцы разрушались хрупко по фигурам текучести, причем максимум эффекта наблюдался при малых плотностях тока; он несколько отличался для различных металлов анода и различных электролитов (см. рис. 3). Эффект снижения пластичности и истинного напряжения при разрыве после прохождения

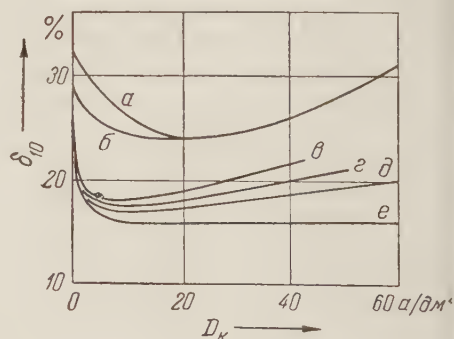


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения δ_{10} отожженной стали-3 от величины катодной поляризации. а — электролит 3% NaCl, анод — сталь, б — 18% NaOH, анод — медь, в — 26% H_2SO_4 , анод — медь, г — 26% H_2SO_4 , анод — графит, д — 26% H_2SO_4 , анод — медь, е — 26% H_2SO_4 , анод — свинец

* Определение относительного удлинения δ_{10} возможно было проводить значительно точнее, чем ψ и $\sigma_{ист}$, из-за потери сечением разорванного катодно-поляризованного образца круглой формы.

максимума с увеличением плотности катодного тока монотонно уменьшался (рис. 3).

В табл. 1 приведены характеристики механических свойств стали-3, полученные при испытаниях в воздухе, электролите без поляризации образца и при катодной поляризации при оптимальном значении плотности тока,

Таблица 1

Анод	Электролит	Плотность тока	ψ		δ_{10}		$\sigma_{ист}$		σ_T		$\sigma_{пч}$	
			Абс. %	Отн. %	Абс. %	Отн. %	Абс. кг/мм ²	Отн. %	Абс. кг/мм ²	Отн. %	Абс. кг/мм ²	Отн. %
Fe	NaCl (3%)	О	69	98,5	32	100	80	92	28	100	39,5	98,7
		Опт	45	64,3	26	81	46	53,5	28,2	100,5	40	100
Cu	NaOH (18%)	О	68	97,2	31	97	75	86,3	28	100	40	100
		Опт	28	40,0	24	75	33	48,0	28	100	39	97,5
Cu	H ₂ SO ₄ (26%)	О	48	68,6	28	87,6	48	55,2	29	103,5	40	100
		Опт	21	30,0	17	53,2	17	19,5	26,5	94,5	39	97,5
Pb	H ₂ SO ₄ (26%)	О	46	65,7	27	84,5	53	61,0	28,5	101,7	40,5	101
		Опт	20	28,6	16	50	2	2,3	28,5	101,7	38,0	95
Fe	H ₂ SO ₄ (26%)	О	42	60	27	84,5	41	47,2	28	100	39,5	98,7
		Опт	25	35,7	18	56,3	15	17,3	27,5	98,2	37,5	93,8
C	H ₂ SO ₄ (26%)	О	43	61,4	26,5	83	42	48,4	28,5	101,7	39,5	98,7
		Опт	26	37,2	17,5	54,7	25	28,7	28,5	101,7	37,5	93,8
			70	100%	32	100	87	100	28	100	40	100

когда наблюдался наибольший эффект изменения механических характеристик. Характеристики механических свойств стали даны как в абсолютных величинах, так и в отношении к данным испытаний в воздухе.

Эффект, наблюдаемый при катодной поляризации, объясняется наводороживанием, вызывающим охрупчивание растягиваемых стальных образцов. Это наводороживание происходит с огромной скоростью и сосредоточено по линиям сдвигов, т. е. в зоне скопления вакансий и дислокаций и максимальной концентрации энергии деформации. Как видно из кривых растяжения (рис. 1), наводороживание до начала пластических сдвигов (т. е. до предела текучести) не происходит из-за кратковременности опыта.

При растяжении неполяризованных от внешнего источника тока образцов в кислом электролите, когда появляются микрокатодные и микроанодные участки на растягиваемом образце, снижение пластичности, очевидно, также объясняется охрупчиванием катодных участков за счет водорода. При анодной поляризации эти катодные участки постепенно подавляются и при некотором значении плотности тока весь образец делается анодным, когда уже ни на каких его участках не выделяется водород. Разупрочнение анодных участков стали за счет их коррозионного поражения в этих случаях, очевидно, не может произойти из-за кратковременности опыта.

Институт машиноведения и автоматики
Академии наук УССР

Поступило
23 I 1958

Н. П. КЕЙЕР и Г. И. ЧИЖИКОВА

ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА ZnO И ЕЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО СВОЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 II 1958)

Одна из основных задач электронного направления в катализе состоит в установлении связи между электронными характеристиками полупроводников и их каталитическими свойствами. Настоящая работа является продолжением исследования окисных систем с регулируемыми электронными свойствами (¹⁻⁴). Исследовались окись цинка и ее твердые растворы с окислом лития и галлия, отличающиеся электропроводностью на много порядков (см. табл. 2). Параллельно с каталитической активностью изучалась химическая адсорбция компонентов реакции, что позволяет судить об изменениях, происходящих с активной поверхностью при варьировании электрических характеристик препаратов и делает интерпретацию физической природы связи между электропроводностью и каталитической активностью

Таблица 1
Удельные поверхности испытывавшихся образцов

Образец	Удельная поверхность, m^2/g
ZnO (6 ч. и 30 ч.)	1,5
ZnO (0,5 ат. % Li)	0,2
ZnO (0,7 ат. % Li)	0,2
ZnO (0,9 ат. % Li)	0,2
ZnO (1,2 ат. % Li)	0,1
ZnO (1,0 ат. % Ga)	1,7

более однозначной. Окись цинка готовилась разложением карбоната цинка при 850° на воздухе в течение 6 час. Твердые растворы с окислом лития получались в тех же условиях разложением карбоната цинка, пропитанного раствором, содержащим рассчитанное количество карбоната лития. Твердые растворы с окислом галлия приготавливались из карбоната цинка, пропитанного раствором нитрата галлия. В этом случае прокалка при 850° продолжалась 30 час. Удельные поверхности препаратов, найденные методом БЭТ из изотерм адсорбции криптона при температуре — 195° , представлены в табл. 1.

Растворение окисла лития резко снижает величину удельной поверхности. В табл. 2 представлены данные по электропроводности образцов, оттерированных в вакууме при 350° , полученные при 25° , и энергии активации электропроводности.

Каталитическая реакция изучалась в вакуумной установке в статических условиях на стехиометрической смеси при давлении, не превышавшем 2 мм рт. ст. Образующийся CO_2 вымораживался в ловушке жидким азотом. Перед опытом катализатор обезгаживался при 500° . Адсорбция исследовалась в аналогичных условиях по падению давления, не превышавшему 10% от исходного. Катализатор защищался от паров ртути и смазки системой ловушек, погруженных в жидкий азот, одна из которых была на кварцевом реакторе, предохраняя от попадания паров смазки со шлифа, с помощью которого реактор присоединялся к установке.

К а т а л и т и ч е с к а я а к т и в н о с т ь. Реакция окисления СО с измеримой скоростью протекает только при температуре выше 250° . Кинети-

ка окисления для всех образцов отвечает первому порядку. На рис. 1 приведена температурная зависимость константы скорости окисления СО на испытывавшихся образцах. Из рисунка видно, что растворение окисла лития

Таблица 2

Электропроводность и энергия активации электропроводности ZnO и ее твердых растворов

Образец	σ (ом·см) ⁻¹ (25°)	σ_0 (ом·см) ⁻¹	E_a ккал/моль
ZnO (1 ат. % Ga)	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	2
ZnO	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	10
ZnO (0,5 ат. % Li)	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	14
ZnO (0,9 ат. % Li)	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	19
ZnO (1,2 ат. % Li)	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	21

до 0,5 ат. % Li оказывает слабое влияние на константу скорости; при дальнейшем росте содержания окисла лития она сильно снижается и измерение ее делается возможным только в области более высоких температур. С ростом содержания окисла лития энергия активации и предэкспоненциальная постоянная в константе скорости растут. При этом соблюдается зависимость $E = E_0 + \gamma \lg k_0$ (рис. 2).

В табл. 3 представлены значения энергии активации окисления и предэкспоненциальные постоянные в константе скорости. Растворение окисла галлия слегка снижает энергию активации окисления СО, но одновременно сильно снижает предэкспоненциальную постоянную в константе скорости. В целом же скорость окисления в измеренной области температур снижается.

Адсорбционные измерения. а) Адсорбция кислорода снижает электропроводность всех образцов, что свидетельствует о снижении концентрации свободных электронов, сопровождающем адсорбцию. Адсорбция измерялась в области температур от 300 до 500°.

Растворение окисла лития очень сильно увеличивает скорость адсорбции кислорода, причем это ускорение при содержании 0,5 ат. % Li значительно сильнее, чем при 1,2 ат. % Li. На рис. 3 представлены кинетические изотермы адсорбции при 400° на ZnO, ZnO (0,5 ат. % Li) и ZnO (1,2 ат. % Li). Во всех случаях

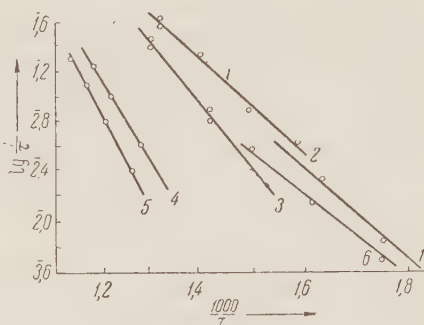


Рис. 1. Зависимость каталитической активности ZnO и ее твердых растворов по отношению к реакции окисления СО. 1 — ZnO (чистая), 2 — ZnO (0,5 ат. % Li), 3 — ZnO (0,7 ат. % Li), 4 — ZnO (0,9 ат. % Li), 5 — ZnO (1,2 ат. % Li), 6 — Zn (1 ат. % Ga)

Таблица 3

Константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные постоянные в константе скорости окисления СО

Образец	K ($t = 368^\circ$), (мин·м²) ⁻¹	K_0 , (мин·м²) ⁻¹	E , ккал/моль
ZnO	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^4$	16,6
ZnO (0,5 ат. % Li)	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^5$	19,3
ZnO (0,7 ат. % Li)	$0,8 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^6$	23,0
ZnO (0,9 ат. % Li)	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^8$	28,0
ZnO (1,2 ат. % Li)	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^9$	40,6
ZnO (1 ат. % Ga)	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^2$	18,8

адсорбция остается ниже соответствующей монослою. Увеличение скорости связано со снижением энергии активации адсорбции от 36 ккал/моль при заполнении $0,01 \text{ см}^3/\text{м}^2$ для ZnO до 7 ккал/моль для ZnO , содержащей 1,25 ат. % Li и еще ниже для образца, содержащего 0,5 ат. % Li . Степень заполнения поверхности при адсорбции диссоциации кислорода достигает для

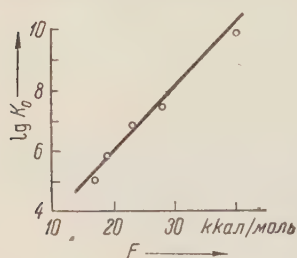


Рис. 2

образца ZnO (0,5 ат. %) в области максимального покрытия 40% от катионов Zn^{2+} на поверхности. Эта величина в 16 раз выше, чем на ZnO , и в 4 раза выше, чем на ZnO (1,2 ат. % Li).

б) Адсорбция CO измерялась на ZnO и ее твердых растворах, содержащих 0,5 и 1,25% Li . Из литературы известны 2 типа адсорбции CO на ZnO : обратимая адсорбция, происходящая при низких температурах, и необратимая — при более высоких температурах ⁽⁵⁾. Мы исследовали адсорбцию CO в интервале температур от 0 до 300° . При комнатной темпе-

ратуре адсорбция CO протекает с высокой скоростью. Часть газа адсорбируется при этом обратимо и может быть снята с поверхности откачкой.

С ростом температуры от комнатной и выше измеряемая скорость поглощения газа снижается и при 200° она делается ничтожно малой, что связано с высокой скоростью десорбции. Выше 250° скорость адсорбции начинает повышаться, но адсорбция в этих условиях сопровождается медленным процессом окисления CO кислородом окиси цинка. При 300° окисленный CO составляет 23% от поглощенного.

Эти два вида адсорбции по разному влияют на электропроводность. Адсорбция CO при комнатной температуре, несмотря на более высокие степени заполнения поверхности, не вызывает изменения электропроводности. Адсорбция CO при 340° повышает электропроводность.

Растворение окисла лития в количестве 0,5 и 1,25 ат. % полностью подавляет как адсорбцию CO , происходящую при комнатной температуре, так и адсорбцию, происходящую при более высоких температурах.

Обсуждение результатов. Сильное влияние растворения окисла лития на каталитические свойства связано с изменением активной поверхности, о котором мы можем судить на основании изучения химической адсорбции компонентов реакции. Снижение энергии активации не может быть объяснено изменением уровня химического потенциала электронов так как при растворении окисла лития он снижается, что по Хауффе и Стоуну ⁽⁶⁾ должно было бы привести к снижению теплот адсорбции и росту энергии активации адсорбции O_2 в силу правила Бренстедта. Для адсорбции CO — донора электронов, должна была бы наблюдаться обратная зависимость. Отсутствие связи в изменении скорости адсорбции кислорода с концентрацией свободных электронов свидетельствует, что адсорбционными центрами для кислорода не могут быть свободные электроны. Общность результатов с полученными для влияния на химическую адсорбцию кислорода растворения окисла лития в закиси никеля, может рассматриваться как признак сходного механизма его влияния в этих окислах, принадлежащих к различным классам полупроводников. Электропроводность ZnO связана с наличием избыточного цинка в междоузлиях, который легко ионизируется с отдачей электронов в зону проводимости. При растворении окисла лития в ZnO образуется твердый раствор замещения, в котором часть катионных узлов Zn^{2+} занята катионами Li^+ . Пониженный заряд

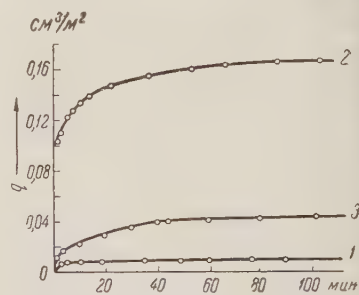


Рис. 3. Адсорбция кислорода при 400° . 1 — на ZnO , 2 — на ZnO (0,5 ат. % Li), 3 — на ZnO (1,2 ат. % Li)

примесных катионов компенсируется присутствием в междузлиях катионов ($Zn^{+}_{\text{межд}}$). Сочетание катионов [$Li^{+}Zn^{+}_{\text{межд}}$] является акцептором электронов. Вследствие обмена электронами этот акцептор может принять электрон, что будет соответствовать образованию нейтрального цинка ($Zn^{0}_{\text{межд}}$) вблизи катиона лития. При образовании ($Li^{+}Zn^{0}_{\text{межд}}$) заряд окружающих его ионов кислорода некомпенсирован. Это должно привести к созданию вокруг него сильного электростатического поля, снижающего работу выхода электронов в соседних катионных узлах. Следствием этого должно быть снижение энергии активации адсорбции газов акцепторов электронов в соседних катионных узлах при наличии в них электронов. С ростом концентрации лития концентрация свободных электронов снижается, количество активных центров для адсорбции кислорода при такой гипотезе должно пройти через максимум, что и наблюдается на опыте.

Адсорбция СО снижается с ростом концентрации окисла лития, что свидетельствует о другой природе активных центров для нее. Наиболее вероятными могут быть донорные локальные уровни ($Zn^{0}_{\text{межд}}$), свободные от электронов, активность которых снижается с ростом растворенного лития. Переход электрона на этот катион ($Zn^{+}_{\text{межд}}$) или соседний к нему Zn^{+2} энергетически выгоден, так как восстанавливает локальное нарушение нейтральности в данном узле.

Сравнение адсорбционных данных с результатами, полученными для окисления СО, приводит к заключению, что скорость окисления не может определяться ни адсорбцией кислорода, ни адсорбцией СО, так как первая при содержании 0,5 ат. % Li сильно растет, а вторая отсутствует. Энергия активации окисления СО с ростом концентрации лития растет, но одновременно сильно растет и константа K_0 . Такая зависимость свидетельствует, что адсорбция кислорода, не являясь процессом, лимитирующим скорость окисления, оказывает существенное влияние на стадию, которая определяет скорость окисления. Это может быть либо адсорбция СО, либо взаимодействие адсорбированного кислорода с СО из газовой фазы. В последнем случае рост энергии активации этого взаимодействия с ростом концентрации лития приводит к снижению скорости реакции.

Опыт показал, что адсорбированный на образце ZnO (0,5 ат. % Li) кислород реагирует с высокой скоростью с СО из газовой фазы с образованием CO_2 .

Поступило
18 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. M. Schwab, J. Block, Zs. Phys. Chem., **1**, № 4, 42 (1954). ² G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1448, 1352 (1952). ³ Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, Изв. АН СССР, **21**, 2, 185 (1957). ⁴ Н. П. Кейер, Л. Н. Куцев, ДАН, **117**, № 2 (1957). ⁵ E. W. Garner, J. Chem. Soc., **1947**, 1239. ⁶ F. S. Stone, Chemistry of Solid State, **1955**, p. 367.

А. В. КИСЕЛЕВ и Д. П. ПОШКУС

ЭНЕРГИЯ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ СИЛИКАГЕЛЯ С МОЛЕКУЛОЙ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 I 1958)

Как установлено в ряде работ нашей лаборатории, адсорбция паров бензола на силикагеле, поверхность которого почти предельно покрыта гидроксильными группами, значительно выше адсорбции на силикагеле, с поверхности которого гидроксильные группы частично удалены путем прокаливания (¹⁻³). Теплота адсорбции паров бензола на гидратированном образце силикагеля при заполнении поверхности $\theta = 0,2$ выше, чем на сильно дегидратированном приблизительно на 2—3 ккал/моль (^{2, 4}). Повышение адсорбции и теплоты адсорбции паров бензола на гидратированном силикагеле по сравнению с адсорбцией и теплотой адсорбции на дегидратированном объясняется образованием водородной связи между поверхностными гидроксильными группами силикагеля и π -электронами адсорбированных молекул бензола (⁵). На способность молекулы бензола и других ароматических соединений образовывать водородную связь с кислой гидроксильной группой указывают также спектроскопические данные (⁶⁻¹⁰). Согласно электростатической теории водородной связи, ее энергия обусловлена главным образом электростатическим притяжением диполей или остаточных зарядов взаимодействующих групп. В настоящей работе сделана попытка оценить энергию кулоновского взаимодействия гидроксильной группы силикагеля с адсорбированной молекулой бензола, чтобы выяснить роль этого взаимодействия при образовании водородной связи между гидроксильной группой и молекулой бензола*.

Энергия кулоновского взаимодействия двух молекул вычислялась рядом авторов (¹¹⁻¹⁶). Точный расчет энергии электростатического взаимодействия двух молекул должен учесть электростатическое взаимодействие их ядер и электронных облаков всех орбит обеих молекул (¹⁶). Однако такой расчет очень сложен, и при расчетах этого взаимодействия обычно используются разные модели, приблизительно отражающие распределение заряда во взаимодействующих молекулах.

Энергия кулоновского взаимодействия гидроксильной группы с σ -электронами и связанными с ними положительными остаточными зарядами ядер атомов углерода и водорода адсорбированной молекулы бензола мала и в первом приближении ею можно пренебречь, так как электронная плотность σ -электронов сосредоточена в плоскости ядер атомов углерода и водорода молекулы бензола, а гидроксильная группа силикагеля (диполь) находится под этой плоскостью.

Согласно представлениям квантовой химии, π -электронные облака в молекуле бензола простираются вдоль всего периметра бензольного кольца над ним и под ним, и распределение электрического заряда π -электронов и остаточного положительного заряда углеродных ядер в молекуле бензола

* Сообщение об этой работе сделано Д. П. Пошкусом на конференции по сорбентам в Ленинграде 6 декабря 1957 г.

можно грубо представить при помощи модели, изображенной на рис. 1а. В этой модели правильный шестиугольник расположения атомов углерода в бензоле для простоты заменен окружностью радиуса $R = 1,4 \text{ \AA}$, приблизительно равного длине связи $C - C$ в бензоле. Расстояние окружностей, изображающих π -электронные облака, от плоскости бензольного кольца, принято равным среднему расстоянию половины p -электронного облака изолированного атома

углерода от ядра $\bar{r} = 0,81 \text{ \AA}$, оцененному при помощи одноэлектронной атомной функции для $2p_z$ -электрона

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$$

из соотношения:

$$\bar{r} = \int \psi_{2p_z}^2 r^3 \sin \theta dr d\theta d\phi,$$

где a_0 — радиус бортовой орбиты, равный $0,529 \text{ \AA}$ и $Z = 3,25$ — эффективный ядерный заряд, оцененный методом Слетера (17). Принято, что заряд π -электронов $6e$, где e — заряд электрона, на окружностях распределен равномерно, так что плотность его $\sigma = \frac{3e}{2\pi R}$. Остаточные положительные заряды углеродных ядер, связанные с π -электронами, равны по абсолютной величине электронному заряду e и на рисунке обозначены черными точками.

Гидроксильная группа в наших расчетах рассматривалась как система из двух точечных зарядов, положения которых приблизительно совпадают с положениями ядер атомов кислорода и водорода (рис. 1б), причем эффективные заряды атомов водорода q_H и кислорода q_O были определены из соотношения $\mu = ql$, где μ — дипольный момент гидроксильной группы и l — межъядерное расстояние. Для гидроксильной группы на поверхности силикагеля было принято значение $\mu = 1,6D$, приблизительно равное дипольному моменту гидроксильной группы в молекуле воды (18), так как электроотрицательности атомов водорода и кремния близки (соответственно 2,1 и 1,8 (19)) и $l = 0,97 \text{ \AA}$. Отсюда $q_H \approx q_O = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ э. е.}$

Энергия кулоновского взаимодействия гидроксильной группы с молекулой бензола Φ_C при замене действительного распределения электрического заряда в них выше принятыми моделями дается следующим выражением:

$$-\Phi_C = \sum_{i=H; O} \sum_{j=1; II} \sigma q_i \int \frac{ds}{r_{i-j}} + \sum_{i=H; O} \sum_{k=1}^{k=6} e q_i \frac{1}{r_{i-k}},$$

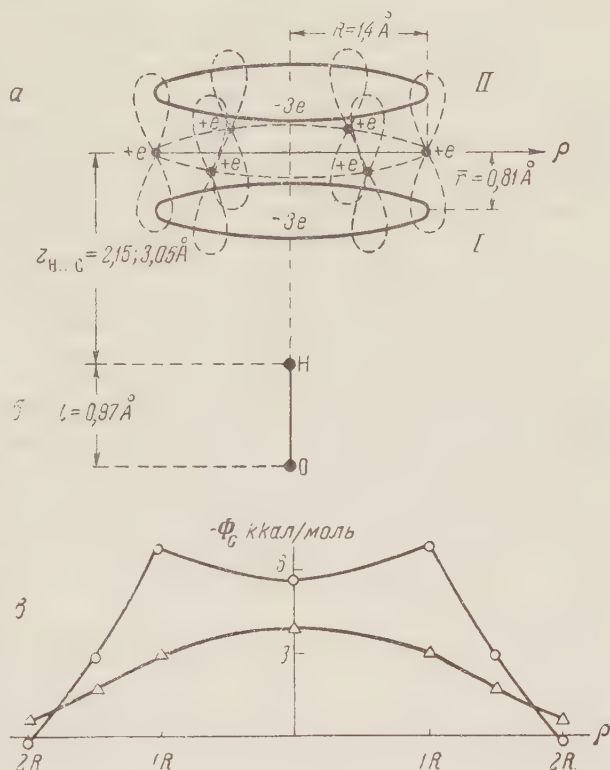


Рис. 1. Модель распределения электрического заряда в молекуле бензола (а) и в гидроксильной группе (б) и зависимость энергии кулоновского взаимодействия молекулы бензола с гидроксильной группой Φ_C от их взаимного положения (в): кружки для $z_{H...C} = 2,15 \text{ \AA}$, треугольники для $z_{H...C} = 3,05 \text{ \AA}$

где первый член правой части выражает энергию кулоновского взаимодействия эффективных точечных зарядов гидроксильной группы q_H (положительного эффективного заряда атома водорода) и q_O (отрицательного эффективного заряда атома кислорода) с зарядом π -электронов молекулы бензола, расположенным равномерно на нижней (I) и на верхней (II) окружностях, а второй член — энергию кулоновского взаимодействия тех же эффективных точечных зарядов гидроксильной группы с остаточными положительными зарядами углеродных ядер ($k = 1, \dots, 6$); ds — дифференциал дуги окружности, r_{i-j} и r_{i-k} — расстояния между эффективным точечным зарядом гидроксильной группы i ($i = H; O$) и, соответственно, любой точкой на окружности j ($j = I; II$) или положительным эффективным зарядом ядра атома углерода C . Первый член легко сводится к эллиптическому интегралу, а второй вычисляется численным суммированием.

Энергия кулоновского взаимодействия была вычислена при перпендикулярном направлении гидроксильной группы к плоскости бензольного кольца (энергетически наиболее выгодная ориентация) для следующих положений по направлению радиуса ρ , проходящего через ядро атома углерода: под центром бензольного кольца, $\rho = 0$; под центром атома углерода, $\rho = R$; под точками, находящимися вне бензольного кольца на расстоянии $\rho = 1,5R$ и $\rho = 2R$ от его центра. Равновесное расстояние $z_{H...C}$ от ядра атома водорода гидроксильной группы до плоскости кольца атомов углерода молекулы бензола неизвестно. Поэтому расчет Φ_C производился для двух возможно крайних значений $z_{H...C}$: 2,15 Å и 3,05 Å, равных сумме ковалентного радиуса (0,3 Å) или ван-дер-ваальсовского радиуса (1,2 Å) атома водорода и половины ван-дер-ваальсовской толщины молекулы бензола (1,85 Å). Полученные значения энергии кулоновского взаимодействия гидроксильной группы с молекулой бензола для разных положений графически изображены на рис. 1 в.

Как видно из рис. 1 в, энергия кулоновского взаимодействия гидроксильной группы с молекулой бензола при перемещении гидроксильной группы в пределах бензольного кольца мало зависит от их взаимного положения и составляет около 4—6 ккал/моль. За пределами бензольного кольца энергия этого взаимодействия быстро убывает.

Приблизительная оценка энергии других видов взаимодействия гидроксильной группы с молекулой бензола — поляризационного и дисперсионного — показала, что энергия обоих взаимодействий составляет около 2 ккал/моль. Того же порядка, вероятно, должна быть и энергия отталкивания.

Таким образом, полученные результаты показывают, что энергия кулоновского взаимодействия полярной гидроксильной группы с неполярной молекулой бензола, если принять во внимание действительное распределение заряда в молекуле бензола, велика и при образовании водородной связи в данной системе играет, по-видимому, определяющую роль среди других взаимодействий (поляризационного — акцепторно-донорного, дисперсионного и отталкивания), которые к тому же должны частично друг друга компенсировать.

Молекула бензола, адсорбированная на поверхности полностью гидратированного силикагеля, взаимодействует в основном с одной или немногими гидроксильными группами, так как площадь, приходящаяся на одну гидроксильную группу на полностью гидратированной поверхности силикагеля, приблизительно равна 13 Å² (20), что близко к той части площади молекулы бензола, в пределах которой энергия кулоновского взаимодействия с гидроксильной группой падает до половины максимального значения энергии этого взаимодействия.

Адсорбированная молекула бензола на поверхности гидратированного силикагеля, помимо взаимодействия с поверхностной гидроксильной группой, взаимодействует также и с остальными атомами, образующими частицы скелета силикагеля (главным образом дисперсионное взаимодействие и

отталкивание). Поэтому удаление гидроксильных групп с поверхности силикагеля, с одной стороны, должно приводить к понижению теплоты адсорбции молекул бензола на дегидратированной поверхности силикагеля по сравнению с теплотой адсорбции на гидратированной из-за снятия взаимодействия молекулы бензола с гидроксильной группой, но, с другой стороны, это должно привести к повышению энергии взаимодействия адсорбированной молекулы бензола с объемной фазой силикагеля, так как удаление гидроксильной группы с поверхности должно привести к некоторому приближению молекулы бензола к поверхности частиц скелета силикагеля. Поэтому экспериментально измеряемая разница теплот адсорбции паров бензола на гидратированном и на дегидратированном образцах силикагеля будет меньше, чем энергия взаимодействия молекулы бензола с гидроксильной группой силикагеля. Кроме того, гидроксильные группы на поверхности силикагеля ориентированы по отношению к плоскости кольца адсорбированной молекулы бензола под разными углами, что должно привести к некоторому снижению энергии этого взаимодействия по сравнению с энергией при перпендикулярном направлении. Приближенный расчет показал, что при расположении гидроксильной группы, например, под углом 45° к плоскости бензольного кольца энергия кулоновского взаимодействия снижается приблизительно на 30 %.

Принимая во внимание сказанное, а также грубость принятых моделей распределения электрического заряда как в молекуле бензола, так и в гидроксильной группе и неопределенность равновесного расстояния $z_{H...C}$, можно прийти к заключению, что вычисленная энергия кулоновского взаимодействия (около 4—6 ккал/моль) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями уменьшения теплоты адсорбции бензола при дегидратации поверхности силикагеля (2—3 ккал/моль).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
18 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, ДАН, **94**, 85 (1954). ² А. А. Исирикян, А. В. Киселев, ДАН, **115**, 343 (1957). ³ Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, ДАН, **119**, 298 (1958). ⁴ A. V. Kiselev, The Structure of certain Corpuscular Adsorbents and its Influence on their Adsorptive Properties, Colston Papers, **10**, Bristol, 1958. ⁵ А. В. Киселев, ДАН, **106**, 1046 (1956). ⁶ M.-L. Josien, C. R., **237**, 175 (1953). ⁷ W. Lüttke, R. Mescke, Zs. Elektrochem, **53**, 241 (1949). ⁸ M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3375 (1951). ⁹ А. Н. Теренин, Сборник Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 206. ¹⁰ R. S. McDonald, J. Am. Chem. Soc., **79**, 850 (1957). ¹¹ M. Davies, J. Chem. Phys., **15**, 739 (1947). ¹² M. M. Jones, W. R. Gilkerson, G. A. Gallup, J. Chem. Phys., **20**, 1048 (1952). ¹³ J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A, **205**, 155 (1951). ¹⁴ J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A, **205**, 163 (1951). ¹⁵ W. S. Fyfe, J. Chem. Phys., **21**, 2 (1953). ¹⁶ W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **23**, 26 (1955). ¹⁷ J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57 (1930). ¹⁸ H. Landolt—R. Börnstein Tabellen, Aufl. 6, **1**, Teil 3, S. 506. ¹⁹ М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М.—Л., 1955. ²⁰ С. П. Жданов, А. В. Киселев, ЖФХ, **31**, 2213 (1957).

Б. Н. ПРОВОТОРОВ

О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ АТОМОВ С ЭНЕРГИЕЙ, СРАВНИМОЙ С ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 I 1958)

В случае, когда энергия атома сравнима с энергией активации химической реакции, вероятность химической реакции можно выразить через удельную скорость химической реакции. Удельная скорость химической реакции $K(T)$ может быть подсчитана методом активированного комплекса или определена из эксперимента.

Количество образующихся в единицу времени в единице объема молекул C или D по схеме $A + B \rightarrow C + D$ равно $K(T) n_A n_B$, где n_A — концентрация атомов газа A ; n_B — концентрация молекул газа B .

С другой стороны, эта величина может быть выражена через сечение $\sigma_n(v)$ химической реакции

$$K(T) n_A n_B = n_A n_B \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) \frac{\sum_n \omega_n \sigma_n(v) \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)} v^3 dv, \quad (1)$$

если считать, что распределение по скоростям частиц A и B является максвелловским. Здесь m_A — масса атома A , m_B — масса молекулы B

$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, ϵ_n , ω_n — энергия и статистический вес n -го квантового состояния молекулы B , $\sigma_n(v)$ — сечение химической реакции в случае, когда молекула находится в квантовом состоянии n , усредненное по всем направлениям относительной скорости. Атом A будем считать находящимся в основном квантовом состоянии в соответствии с большой энергией возбуждения электронных уровней отдельного атома.

Вообще говоря, для каждого канала реакции в выражении (1) пороговые энергии реакции могут быть различными. Это различие должно быть порядка ϵ_n . В этом случае, когда $\epsilon_n \gg kT$ газ практически не будет содержать молекул с такой энергией возбуждения. В случае же, когда $\epsilon_n \lesssim kT$, этим различием можно пренебречь, так как $E_0 \gg kT$, и считать пороговую энергию одинаковой для всех каналов. Выражение (1) в этом случае переписется

$$K(T) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \frac{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \int_{v_0}^\infty \sigma_n(v) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) v^3 dv}{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)}. \quad (2)$$

Здесь $v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{\mu}}$ — пороговая энергия реакции. Обычно $K(T)$ имеет вид $A(T) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$, где $A(T)$ — медленно меняющаяся с температурой функция. Это означает, что функции $\sigma_n(v)$ медленно меняются в области $v - v_0 \sim \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$.

Вынося $\sigma_n(v)$ из-под интеграла и учитывая, что $E_0 \gg kT$, получим

$$\frac{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \sigma_n(v_0)}{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)} = \left(\frac{\pi kT}{2\mu}\right)^{1/2} \frac{k(T)}{v_0^2} \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right). \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что величина $K(T)$ из-за наличия под интегралом множителя $\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right)$ определяется через сечения $\sigma_n(v_0)$.

Ниже мы покажем, что и в том случае, когда атом А имеет определенную скорость $v_A \ll v_0$, вероятность химической реакции может быть выражена через те же величины $\sigma_n(v_0)$.

В самом деле, распределение по относительным скоростям имеет вид

$$w(v) = \left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_B(v - v_A)^2}{kT}\right).$$

Пользуясь этим выражением, получаем для вероятности химической реакции в единицу времени

$$\alpha(v_A) = n_B \int_{v_0}^{\infty} w(v) v \frac{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \sigma_n(v)}{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)} dv$$

или после усреднения по углу между направлением относительной скорости v и скорости v_A

$$\begin{aligned} \alpha(v_A) = & \left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{3/2} n_B 4\pi \exp\left(-\frac{m_B v_A^2}{2kT}\right) \int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{m_B v^2}{2kT}\right) \frac{\operatorname{sh}_1 \frac{m_B v_A v}{kT}}{\frac{m_B v_A v}{kT}} \times \\ & \times \frac{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \sigma(v)}{\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)} v^3 dv. \end{aligned} \quad (4)$$

При $v_A \ll v_0$ область скоростей, дающая главный вклад в величину интеграла, будет определяться множителем $\exp\left(-\frac{m_B v^2}{2kT} + \frac{m_B v_A v}{kT}\right)$, т. е. по-прежнему ширина этой области будет порядка $\sim \sqrt{\frac{2kT}{m_B}}$; поэтому мы снова можем вынести сечения $\sigma_n(v_0)$ из-под знака интеграла, что дает после учета соотношения (3)

$$\begin{aligned} \alpha(v_A) = & K(T) \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) n_B \left(\frac{m_A + m_B}{m_B}\right)^{1/2} \frac{\exp\left(-\frac{m_B v_A^2}{2kT}\right)}{v_0^2 v_A} \times \\ & \times \int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{m_B v^2}{2kT}\right) \left(\operatorname{sh} \frac{m_B v_A v}{kT}\right) v^2 dv. \end{aligned} \quad (5)$$

Вследствие $v_0 \gg \sqrt{\frac{2kT}{m_B}}$ для $\left(\frac{2kT}{m_B}\right)^{1/2} < v_A \ll v_0$

$$\alpha(v_A) K(T) \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) n_B \left(\frac{m_A + m_B}{m_B}\right)^{1/2} \frac{kT}{m_B v_A v_0} \exp\left(-\frac{m_B v_0^2}{2kT}\right) \operatorname{sh} \frac{m_B v_A v}{kT}. \quad (6)$$

Как видно из формулы (6), $\alpha(v_A)$ растет как $\exp\left(\frac{m_B v_A v}{kT}\right)$ с ростом v_A . Для $v_A = v_0$ из (4) легко получить

$$\alpha(v_0) = K(T) \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) n_B \left(\frac{m_A + m_B}{m_B}\right)^{1/2} \frac{kT}{m_B v_0^2}.$$

При дальнейшем увеличении v_A зависимость $\alpha(v_A)$ будет определяться зависимостью сечений $\sigma_n(v)$ от скорости и для ее вычисления необходимо знать конкретный вид функции $\sigma_n(v)$.

Поступило
21 I 1958

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ФЕДОТОВА и А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛЕОГЕЛЯ НАФТЕНАТА
АЛЮМИНИЯ НА МАКСИМАЛЬНУЮ ПРЕДЕЛЬНУЮ ДЕФОРМАЦИЮ
И СООТВЕТСТВУЮЩУЮ ПРОЧНОСТЬ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 7 II 1958)

Для общего представления о комплексе деформационно-прочностных свойств коллоидной системы, и в особенности для выяснения ее высокоэластических свойств, большое значение имеет изучение зависимости величины предельной (разрывной) деформации ε_r , определяемой по максимуму P_r кривой $P(\varepsilon)$ (где P — напряжение, ε — деформация), от соответствующего напряжения сдвига P_r (¹). В олеогелях нафтената алюминия особенно ярко выражены предельные разрывные деформации сдвига, достигающие нескольких тысяч процентов, что позволяет считать такие системы подобными сверхэластичным высокополимерам.

С целью изучения изменений физико-механических параметров, определяющих высокоэластические свойства системы, с концентрацией геля, была исследована зависимость ε_r от P_r для 2—20% олеогелей нафтената алюминия в декалине*.

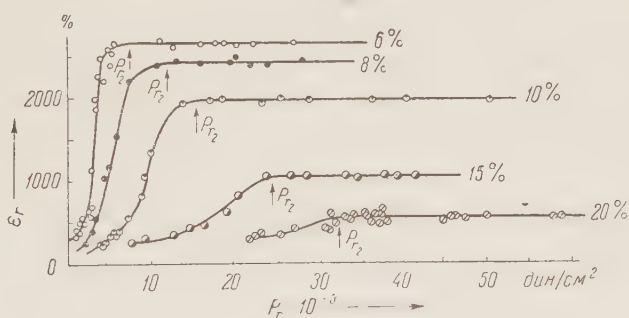


Рис. 1

Получаемые на комплексном эластовискозиметре кривые ** $\varepsilon_r(P_r)$ (часть из них представлена на рис. 1) позволяют определить для каждой концентрации олеогеля величину максимальной предельной деформации ε_{rm} , отвечающей постоянству ε_r при продолжающемся возрастании P_r и указывающей на максимально возможную упругую деформацию системы в целом***. Из этих же кривых можно найти значения $P_r = P_{rs}$, соответствующие началу достижения ε_{rm} (значения P_{rs} на рис. 1 указаны стрелкой).

* Олеогели исследовались на 20-й день после изготовления. В качестве загустителя декалина применялся нафтенат алюминия, приготовленный по рецептуре осаждения при pH 5 с 36% свободной щелочи, приведенной в работе (²).

** Подробное описание методики определения ε_r и P_r на комплексном эластовискозиметре дано в (³).

*** В некоторых случаях значения реально получаемых упругих деформаций ε_e (упругой отдачи) могут быть меньше, чем ε_{rm} (⁴).

Определенные по кривым $\varepsilon_r(P_r)$ значения ε_{rm} и P_{r_2} для разных C приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 (и рис. 1) следует, что ε_{rm} уменьшается с ростом C . Это говорит о снижении эластичности, т. е. предельной деформируемости олеогеля с возрастанием его концентрации.

Снижение эластичности системы с ростом содержания дисперсной фазы (нафтената алюминия) в олеогеле можно объяснить следующим образом:

Таблица 1

$C, \%$	$\varepsilon_{rm}, \%$	$P_{r_2} \cdot 10^{-3},$ дин·см ⁻²	$A_{r_2} \cdot 10^{-4},$ эрг·см ⁻²
2	7600	1,0	3,80
3	5000	3,0	7,50
4	4200	4,5	9,45
6	2660	7,0	9,31
8	2420	11,5	13,91
10	1960	15,0	14,70
15	1030	24,0	12,36
20	540	32,0	8,64

Наличие небольшого количества (при низких концентрациях загустителя) локальных (возможно весьма лабильных) связей, выполняющих как бы роль узлов (поперечных связей), соединяющих структурную сетку воедино, не оказывает сильного препятствия деформированию промежуточных участков цепей, заключенных между узлами. В этом случае локальные связи расположены так редко, что между ними укладываются большие гибкие

отрезки цепных молекул, способные давать большие обратимые деформации. Этим обуславливается высокая эластичность сетки при малом содержании нафтената алюминия в олеогеле (как например, для случая 4—2% концентрации геля, когда ε_{rm} достигает значений порядка 4000—7000%).

Чем длиннее такие промежуточные участки цепи, тем эластичность системы должна быть выше. С повышением концентрации геля образование дополнительных поперечных связей между цепями приводит, одновременно с увеличением общего числа связей в единице объема системы, к уменьшению длины промежуточного участка цепи между узлами. Это и вызывает снижение эластичности системы, о которой можно судить по наибольшей разрывной деформации. Повышение числа поперечных связей в такой коллоидной сетчатой структуре эквивалентно «пространственной полимеризации». Последняя, конечно, не исключает возможности одновременного протекания «линейной полимеризации», т. е. увеличения длины частицы при повышении концентрации геля. Однако такое удлинение частиц в области высоких концентраций геля играет вероятно подчиненную роль.

Снижение эластичности коллоидной системы с ростом ее концентрации отмечалось и в работах по упруго-вязким свойствам гелей стеарата кальция в масле (5). При этом в качестве характеристики эластичности системы применялась величина, выражающая отношение модулей сдвига $\lambda = \frac{E_1}{E_1 + E_2}$ измеренных при некоторых малых напряжениях сдвига. Эта величина не отражает, однако, наибольших (разрывных) высокоэластических деформаций структурной сетки, особенно ярко проявляющихся в изучаемых нами жидкообразных системах. Системы со стеаратом кальция являются твердопластичными, подобными высококонцентрированным консистентным смазкам, обладающим сравнительно очень малыми предельными деформациями сдвига (6).

На рис. 2 показана зависимость P_{r_2} от C , которая достаточно хорошо выражается прямой линией. Это означает, что величина прочности $P_r = P_{r_2}$ при которой предельная разрывная деформация ε_r достигает (при повышении скорости деформации) своего наибольшего значения, равного ε_{rm} , растет пропорционально концентрации системы, являясь как бы линейной функцией числа локальных (поперечных) связей, возникающих между отдельными цепями. Пересечение прямой $P_{r_2}(C)$ (рис. 2) с осью абсцисс в соответствии с уравнением

$$P_{r_2} = K(C - C_0)$$

дает значение $C = C_0$ (равное в данном случае $\approx 1,43\%$), при котором $P_{r_2} = 0$.

становится равным нулю и ниже которого, т. е. при $C < C_0$, система теряет структурность, определяющую P_r . Это может быть связано с двумя причинами: или при столь малых концентрациях высокополимерные, цепеобразные макромолекулы нафтената алюминия настолько далеко находятся

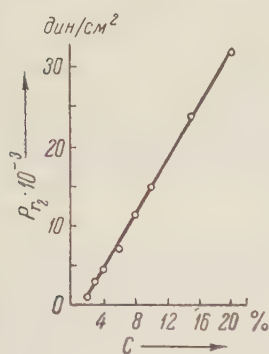


Рис. 2

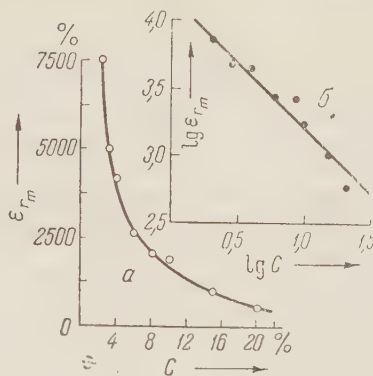


Рис. 3

друг от друга, что не могут быть связаны в единую структурную сетку, или же имеет место диссоциация полимерных частиц, приводящая к уменьшению их «молекулярного» веса.

На рис. 3а показана кривая зависимости величины максимальной предельной деформации ε_{rm} от концентрации олеогеля. На рис. 3б та же зависимость представлена в логарифмических координатах. Из угла наклона прямой рис. 3б, равного 45° , следует, что зависимость ε_{rm} от C соответствует гиперболе первой степени и уравнению:

$$\varepsilon_{rm} C = B, \quad (2)$$

где B — константа, имеющая физический смысл при $C \geq 1,43\%$.

Из величин P_{r_2} и ε_{rm} можно приблизительно подсчитать работу деформирования геля $A_{r_2} = \frac{1}{2} P_{r_2} \varepsilon_{rm}$, принимая условно, что рост P по кривой деформации $P(\varepsilon)$ имеет линейный ход до $P = P_r = P_{r_2}$. В этом случае из соотношений (1) и (2) находим

$$A_{r_2} = \frac{1}{2} P_{r_2} \varepsilon_{rm} = q \left(1 - \frac{C_0}{C}\right), \quad (3)$$

где $q = \frac{1}{2} BK = 14,35 \cdot 10^4$ эрг · см⁻³, $C_0 = 1,43\%$.

Кривая, соответствующая уравнению (3), показана сплошной линией на рис. 4. Там же точками отмечены экспериментальные значения A_{r_2} , приведенные в табл. 1. Как видно из кривой, значение данной предельной работы деформирования A_{r_2} , соответствующей $P_r = P_{r_2}$, быстро растет при малых концентрациях геля и стремится практически к постоянной величине при более высоких $C \approx 6-8\%$. Наблюдающийся некоторый разброс экспериментальных точек связан в основном с колебаниями значений ε_{rm} , которые вполне точно укладываются на гиперболу (рис. 3).

Относительное постоянство работы разрушения структуры единицы объема геля A_{r_2} при изменении концентрации геля в области более высоких C показывает, что рост числа связей (узлов, переплетений) в сетке геля, требующий возрастания напряжения для их разрушения, компенсируется в известной степени убылью предельной разрывной деформации системы.

Необходимо отметить, что поскольку при возрастании скорости дефор-

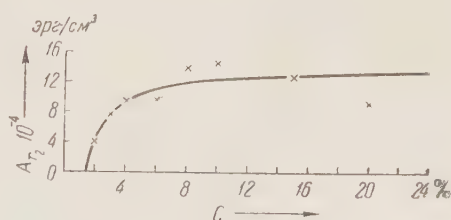


Рис. 4

мации $\dot{\epsilon}$ в области $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_r$ значение P_r продолжает возрастать при сохранении постоянной ϵ_{rm} , работа разрушения $A_r = \frac{1}{2} P_r \epsilon_{rm}$ будет так же возрастать. Поэтому вычисленные выше величины A_{r_2} не являются наибольшими значениями работы разрушения системы, но только некоторыми предельными значениями, отвечающими началу достижения значения ϵ_r .

Значение ϵ_{rm} , найденное экстраполяцией по уравнению (2) до $C \approx 100\%$, т. е. для чистого нафтената алюминия, оказывается равным $\sim 160\%$. Это показывает, что при сдвиге такая система («сухое» мыло) может испытывать деформацию, не превышающую полуторакратной и, следовательно, она почти полностью теряет высокоэластичность по сравнению с ее растворенным (гелеобразным) состоянием. (Нафтенат алюминия в исходном состоянии по внешнему виду напоминает резиновый порошок, для которого столь малая деформируемость вполне вероятна.)

В рассматриваемых системах структура, образуемая алюминиевым мылом, может возникать за счет образования связей координационного типа между атомами кислорода одной молекулы и атомами алюминия другой молекулы, за счет водородных связей между гидроксильными группами или между гидроксильной и карбоксильной группами разных молекул, между гидратирующими молекулами воды. Связи перечисленного типа учитывались в гелях алюминисовых мыл многими исследователями (^{2, 3, 7-12}), а в последнее время некоторые из них были подтверждены и более прямыми методами (¹¹).

В этих работах гели алюминиевых мыл рассматриваются как высокоэластические соединения. Действительно, все изученные нами высокоэластические свойства указывают на очень тесное сходство гелеобразных растворов нафтената алюминия с типичными высокополимерами в растворенном состоянии или в исходном — без растворителя. Различие же проявляется, вероятно, в более легком ослаблении взаимодействия между цепями нафтената, чем в истинных полимерах, под влиянием добавок электролитных веществ, указывающих на большую роль слабых ассоциированных связей в нафтенатах.

Поступило
1 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, **81**, 1101 (1951); **82**, 97 (1952).
- ² А. А. Трапезников, Г. В. Белугина, ДАН, **87**, 635, 825 (1952); **94**, 97 (1954).
- ³ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Тр. 3 Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1955. ⁴ А. А. Трапезников, Колл. журн., **20**, № 4 (1958).
- ⁵ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **10**, 223 (1948); Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Л. Н. Сентюрихина, Колл. журн., **13**, 461 (1951).
- ⁶ А. А. Трапезников, С. Х. Закеева, ДАН, **73**, 519 (1950); Тр. 2 Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, Киев, 1952; А. А. Трапезников, Е. М. Шлосберг, Сборн. Новые методы физ.-хим. исслед. поверхн. явлений, в. 1, 1950 стр. 3.
- ⁷ V. R. Gray, Trans. Farad. Soc., **42B**, 196 (1946); V. R. Gray, A. E. Alexander, J. Phys. and Coll. Chem., **53**, 9, 23 (1949); A. E. Alexander, V. R. Gray, Proc. Roy. Soc., A, **200**, 162 (1950).
- ⁸ А. А. Трапезников, Е. М. Шлосберг, Колл. журн., **8**, 421 (1945).
- ⁹ E. P. Marion, A. W. Thomas, J. Coll. Sci., **1**, 221 (1946).
- ¹⁰ T. S. McRoberts, J. H. Schulman, Nature, **162**, 101 (1948); Proc. Roy. Soc. A, **200**, 136 (1950).
- ¹¹ H. Sheffer, Canad. J. Res., **26**, 481 (1948).
- ¹² C. G. McGee, J. Am. Chem. Soc., **71**, 278 (1949).
- ¹³ W. W. Harple, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, Anal. Chem., **24**, 635 (1952); F. A. Scott, J. Goldenson, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Phys. Chem., **58**, 61 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ФЛЮРИАНОВИЧ, Я. М. КОЛОТЫРКИН и Н. К. СМЕРНОВА

**ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ
ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 I 1958)

Коррозионная стойкость металлических конструкционных материалов зависит в основном от их способности к пассивации и сохранению пассивного состояния в условиях эксплуатации. В работе ⁽¹⁾ было показано, что важнейшей характеристикой электрохимического и коррозионного поведения металлов в условиях пассивации является кривая, выражающая зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала в широком интервале значений последнего. Такая кривая, получаемая при помощи потенциостатического метода, дает возможность определить поляризационные границы устойчивости пассивного состояния и величину коррозионных потерь металла в области пассивации. Представляло интерес применить потенциостатический метод для исследования влияния химического состава стали на ее электрохимическое и коррозионное поведение в условиях пассивации.

Как было показано ранее ⁽¹⁾, явление пассивации и активации металла наступает в результате изменения состояния его поверхности. При этом степень запассивированности металлической поверхности зависит от потенциала электрода, а при постоянном потенциале изменяется во времени, стремясь к стационарному значению. Изменение состояния электродной поверхности со временем и потенциалом связано, по-видимому, с адсорбцией на ее поверхности отдельных компонентов раствора, таких, например, как анионы электролита или ионы OH^- и O^{2-} , причем адсорбция последних может наступить в результате взаимодействия поверхностных атомов металла с молекулами воды.

Естественно было предположить, что изменение химического состава стали будет приводить к изменению ее адсорбционных свойств и, следовательно, к изменению электрохимических и коррозионных свойств в области пассивации, что можно будет заметить путем сравнения между собой потенциостатических кривых, относящихся к сталям различного состава.

В настоящей работе с помощью потенциостатического метода измерения поляризационных кривых было исследовано влияние никеля на поведение сталей в области пассивации*. Для этого были использованы стали марок X22T, X22H14T и X20H6C2T, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Марка стали	Химический состав, %							
	C	Cr	Ni	Ti	Si	S	P	Mn
X22T	0,16	22,50	—	0,55	0,47	0,013	—	—
X20H6C2T	0,15	19,42	5,89	0,54	2,12	0,013	0,008	0,83
X22H14T	0,14	22,45	14,41	0,72	0,45	0,010	—	—

* В работе принимала участие Л. Н. Белогурова.

Измерения проводились в 0,1 N растворе H_2SO_4 в атмосфере азота при 20°. Перед измерениями механически и химически очищенные электроды подвергались предварительной катодной поляризации.

При потенциалах, при которых наряду с растворением стали могли протекать другие электродные реакции, такие, как выделение водорода или кислорода, истинная скорость растворения стали определялась с помощью фотоколориметрического анализа раствора на содержание Fe, Cr и Ni после выдерживания в нем образца течение определенного времени при постоянном потенциале.

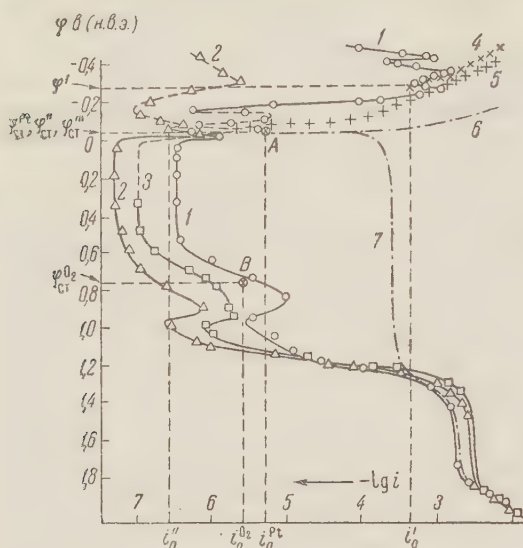


Рис. 1. Поляризационные кривые истинного растворения сталей X22T (1), X22H14T (2) и X20H6C2T (3) в 0,1 N H_2SO_4 . 4 и 5 — кривые перенапряжения водорода на сталях X22T и X22H14T; 6 и 7 — катодная и анодная кривые, измеренные по току на стали X22T в присутствии платины в атмосфере водорода

$5 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$. В области потенциалов от $-0,160$ до $-0,010$ в снова наблюдается последовательное изменение направления кривой, однако величина тока растворения остается при этом примерно в 1000 раз меньшей, чем в области потенциалов, предшествующей наступлению глубокой пассивации.

Минимальная скорость растворения стали X22T наблюдается в области потенциалов 0 — $+0,500$ в. В этой области скорость растворения не зависит от потенциала и составляет $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$. Положительнее $+0,500$ в скорость растворения снова возрастает с потенциалом и при $+0,850$ в достигает $1 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$, после чего вновь наступает пассивация, предшествующая новой области активного растворения — так называемой области перепассивации, в которой растворение стали сопровождается появлением в растворе наряду с трех- также шестивалентного хрома. В этой области ток растворения возрастает до $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ при $+1,450$ в и остается приблизительно постоянным* до достижения потенциала $+1,800$ в, начиная от которого делается заметным видимое выделение кислорода.

Как видно из рис. 1, аналогичная зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала наблюдается также и в случае других исследованных марок сталей. Различия носят в основном качественный характер. Введение никеля приводит прежде всего к уменьшению устойчивой скорости

* Природа предельного тока в области потенциалов $+1,450$ — $1,800$ в явится предметом отдельного обсуждения. Здесь следует отметить, что по нашим данным, полученным при измерениях с вращающимся стальным электродом (до 1500 об/мин), величина этого тока для стали X18H9 не зависит от скорости вращения электрода.

растворения при всех потенциалах, лежащих отрицательнее $+1,200$ в. В области пассивации повышению содержания никеля в стали соответствует систематическое уменьшение скорости растворения.

Так, переход от стали Х22Т к сталям Х20Н6С2Т и Х22Н14Т приводит к снижению величины этой скорости в области потенциалов $0,0$ — $+0,50$ в от $3,2 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ и $4,8 \cdot 10^{-8}$ а/см². Однако особенно значительный эффект наблюдается в области поляризаций, предшествующей наступлению глубокой пассивации. Так например, при потенциале $-0,400$ в скорость растворения стали Х22Н14Т почти в 1000 раз меньше скорости растворения стали Х22Т. Это означает, что присутствие никеля сказывается не только на электрохимическом поведении стали в области пассивации, но и приводит к заметному повышению перенапряжения анодной реакции в области поляризаций, в которой устойчивым является активное состояние. Последнее отражается на величине анодного тока, необходимого для того, чтобы перевести сталь в пассивное состояние. Этот ток составляет $1 \cdot 10^{-3}$ а/см² для стали Х22Т и $3 \cdot 10^{-6}$ а/см² для Х22Н14Т.

Из данных рис. 1 следует, что введение никеля почти не сказывается на положении кривой, характеризующей перенапряжение водорода. Это означает, что наблюдаемое различие в величинах стационарных потенциалов и скоростей самопроизвольного растворения исследованных марок сталей в растворе серной кислоты полностью обуславливается различием в ходе анодных кривых.

В случае стали Х22Т скорость выделения водорода при потенциале глубокой пассивации ($-0,27$ в) меньше соответствующего тока пассивации. По этой причине пересечение кривой перенапряжения водорода с анодной кривой в этом случае имеет место при потенциале $\varphi'_{ст} = -0,29$ в, т. е. в области поляризаций, предшествующей переходу сплава в пассивное состояние. Благодаря указанному обстоятельству самопроизвольное растворение этой марки стали в серной кислоте, протекающее с водородной деполаризацией, осуществляется со значительной скоростью, эквивалентной плотности тока $i'_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ а/см².

Иное соотношение между скоростями катодной и анодной реакций наблюдается на стали Х22Н14Т. В этом случае скорость выделения водорода при потенциале пассивации значительно превосходит скорость растворения сплава. По этой причине выключение катодной поляризации приводит к самопассивации стали: стационарный потенциал $\varphi''_{ст}$ устанавливается близким к потенциалу обратимого водородного электрода в том же растворе, причем такому значению потенциала соответствует пассивное состояние металлической поверхности и малая скорость растворения, эквивалентная плотности тока $i''_0 = 2,8 \cdot 10^{-7}$ а/см².

Установление $\varphi''_{ст}$ в области водородного нуля связано с тем, что в этом случае скорость нонизации водорода (при наличии последнего в растворе после предварительной катодной поляризации) значительно превышает скорость растворения стали. Однако потенциал этот неустойчив: по мере насыщения раствора азотом и, следовательно, удаления растворенного водорода из приэлектродного слоя, наблюдается смещение его в сторону положительных значений, где растворение сплава компенсируется восстановлением присутствующих в азоте следов кислорода.

Аналогичное поведение наблюдается также и в случае стали Х20Н6С2Т, для которой стационарный потенциал $\varphi'''_{ст} = 0$.

Из рассмотрения приведенных данных можно, таким образом, сделать вывод, что для перевода стали в пассивное состояние и, следовательно, для повышения ее коррозионной устойчивости в отсутствие внешней поляризации необходимо обеспечить сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону до значений, лежащих положительнее потенциала пассивации (но не превышающих потенциала начала перепассивации). Такой сдвиг можно осуществить не только за счет повышения перенапряжения анодной

реакции, как это имеет место в рассмотренном выше случае, но и за счет увеличения суммарной скорости деполаризующих катодных реакций. Как показали наши опыты, проведенные со сталью Х22Т, последнее можно осуществить или путем снижения перенапряжения водорода или путем введения в раствор нового окислителя, способного восстанавливаться на поверхности сплава в рассматриваемой области поляризаций.

В наших опытах снижение перенапряжения водорода было осуществлено путем осаждения на поверхности стали небольшого количества платины. Как видно из рис. 1, это привело к смещению кривой перенапряжения водорода из положения 4 в положение 6, что вызвало сдвиг стационарного потенциала $\varphi_{\text{ст}}^{\text{pt}}$ в положительную сторону до значения, близкого к потенциалу обратимого водородного электрода в том же растворе, и значительное снижение скорости растворения до величины, эквивалентной плотности тока $i_0^{\text{nt}} = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$. Эта величина (точка А на рис. 1) почти в точности равна скорости устойчивого растворения стали при соответствующем потенциале определяемой потенциостатической кривой.

Аналогичные результаты были получены также при введении в раствор кислорода воздуха. В этом случае стационарный потенциал стали сместился до величины $\varphi_{\text{ст}}^{\text{O}_2} = +0,740$ в одновременным уменьшением устойчивой скорости растворения до величины, эквивалентной плотности тока $i_0^{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ (точка В, рис. 1), которая также находится в соответствии с потенциостатической кривой растворения стали, полученной независимым методом. Эти результаты являются подтверждением высказанных ранее предположений о том, что действие пассиваторов типа катодных присадок и типа окислителей не обязательно должно быть связано с прямым участием их в образовании пассивирующего слоя на поверхности металла. Очевидно, что аналогичное объяснение может быть дано и пассивирующему действию других окислителей, как, например, ионы Fe^{+3} и др. ⁽²⁻⁴⁾.

На основании полученных данных можно предположить, что измерение потенциостатических поляризационных кривых для различных сталей может явиться методом рационального подбора их качественного и количественного состава с целью получения наиболее коррозионноустойчивых сталей.

Кроме того, полученные кривые можно использовать для выбора условий, способствующих снижению скорости растворения стали данного состава как при прохождении тока, так и в стационарных условиях. При этом следует иметь в виду, что способность стали к самопассивации определяется соотношением суммарных скоростей протекающих на ней катодных и анодных реакций, а также истинной скоростью растворения стали при каждом данном потенциале. Если равенство суммарных скоростей катодных и анодных реакций имеет место при потенциале, лежащем в области пассивации для данной стали, то сталь в отсутствие внешнего тока самопассивируется. В этом случае катодная поляризация стали в соответствии с ее потенциостатической поляризационной кривой может привести не к защите, а к усилению ее коррозии.

Полученные результаты показывают, что степень запассивированности поверхности стали данного состава является функцией потенциала и в описанных случаях не зависит от пути его поддержания. Смещение же потенциала путем изменения химического состава стали может привести к существенному изменению степени ее запассивированности при данном потенциале.

Выражаем признательность А. А. Бабакову за предоставление использованных в нашей работе образцов сталей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Поступило
9 X 1957

¹ Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, ЖФХ, 30, 1990 (1956). ² Н. Я. Буна, Я. М. Колотыркин, ДАН, 111, 1050 (1956). ³ Н. С. Gatos, J. Electrochem Soc., 103, 286 (1956). ⁴ В. П. Батраков, ДАН, 111, 845 (1956).

М. И. СМЕРНОВА-ИКОНИКОВА и Е. П. ВЕСЕЛОВА

**ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВЫХ ФРАКЦИЙ
СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ БОБОВЫХ КУЛЬТУР**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 9 X 1957)

Проведенные нами исследования фракционного состава суммарного белка семян различных родов зерновых бобовых культур показали, что они состоят из трех групп белка: водорастворимой, солерастворимой и щелочнорастворимой. Соотношение белковых фракций изменяется в общем белковом комплексе в зависимости от биологических особенностей сортов, видов и родов, а также от условий выращивания (¹⁻⁵). Изменения эти обусловлены, по-видимому, особыми свойствами этих белков, принимающих активное участие в обмене веществ.

Доказательством этому служат исследования, проведенные В. Л. Кретиным с сотр., впервые экспериментально показавшими, что «запасные» белки семян растений не являются инертным веществом, а обладают ферментативными свойствами, представляя собою физиологически активные вещества. Показано, что в присутствии белков семян: легумина, глицинина, пшеничного глина и пировинограднокислого аммония, — происходит синтез аланина (⁶). Выделенные в чистом виде лиофилизированные белки гороха, тыквы, сои (альбумины и глобулины) обладают различными ферментативными активностями. При этом установлено, что активность альбуминов выше, чем глобулинов. Показано также, что для проявления ферментативных свойств у исследуемых белков важное значение имеют окислительно-восстановительные условия (⁷⁻⁹).

В свете указанных данных можно предполагать, что изучаемые нами белковые фракции семян зернобобовых культур также обладают ферментативными свойствами. Для выяснения этого мы провели исследование ферментативной активности каждой фракции белка. Следует отметить, что в данной работе мы ставили себе целью лишь обнаружение каталитических свойств белков. Для этого были использованы непосредственно растворы белковых фракций, получаемые по принятой нами методике из семян бобовых культур (⁵). Для сопоставления была определена также каталитическая активность белковых фракций у древесной бобовой культуры — сафоры, а также у зерновых культур: пшеницы, ржи, кукурузы (эндосперма и зародыша) и картофеля.

Тонко измельченную муку в количестве 10 г помещали в центрифужные пробирки на 50 мл (по 2,5 г в каждую) и экстрагировали четырехкратно дистиллированной водой (рН 6,8), трехкратно 10% раствором NaCl и затем 0,2% раствором NaOH по 20 мин. каждый раз на качалке. Вытяжки фильтровали через бумажную мязгу и затем диализировали в целлофановом мешке сначала против водопроводной воды (работа проводилась в зимнее время) в течение двух дней, а затем против дистиллированной воды в холодильнике (при +5°) в течение одного дня. Антисептиком служил толуол. После удаления солей в водной вытяжке выпадал осадок водо-солерастворимого белка, или так называемого псевдоглобулина, в отличие от глобулина, который нерастворим в воде (¹⁰). В растворе оставался водорастворимый белок.

Водо-солерастворимая фракция белка переходит в водную вытяжку благодаря наличию в последней солей, извлекаемых из муки. Таким образом, названная нами водорастворимая фракция белков является по существу выражением двух белков — водо- и водо-солерастворимого.

Соотношение этих двух белков в суммарной водной фракции колеблется у изучаемых культур: водорастворимого от 22 до 85 %, а водо-солерастворимого от 10 до 65 % к сумме водорастворимого белка. Как видим, значительная часть белка в семенах находится в стойком водорастворимом состоянии.

Фракция белков, растворимых в 10 % NaCl, после диализа выпадала в осадок, щелочнорастворимая — оставалась в растворе.

После диализа водорастворимую фракцию центрифугировали, отделяя осадок водо-солерастворимого белка, и измеряли объем. pH водорастворимого белка у разных культур изменялся от 5,7 до 6,5, что указывает на качественное различие белков. Осадки водо-солерастворимого и солерастворимого белков растворяли в фосфатном буферном растворе (pH 7,0), доводя объем до 100 мл. Солерастворимый белок полностью не растворялся, некоторая часть его находилась в суспендированном состоянии. Щелочную фракцию исследовали непосредственно после диализа.

После этого определяли ферментативную активность каждой фракции. Исследовали активность каталазы, пероксидазы, амилазы, инвертазы, протеолитических ферментов и уреазы по следующей методике.

К а т а л а з а. К 10 мл опытного раствора прибавляли 10 мл буферной фосфатной смеси pH 9,2 и 3 мл 3 % H_2O_2 . Продолжительность опыта 1 час при комнатной температуре. Неразложенную перекись водорода оттитровывали 0,1 N раствором перманганата. Активность выражали в миллилитрах раствора перманганата на грамм сухого вещества.

При определении всех ферментов контролем служил прокипяченный белковый раствор.

П е р о к с и д а з а. К 10 мл опытного раствора прибавляли 4 мл 0,87 % раствора K_2HPO_4 , 2 мл 2 % раствора пирогаллола, 1 мл 1 % раствора H_2O_2 , толуол. Продолжительность опыта 20 час. при комнатной температуре. Образовавшийся пурпургалин титровали 0,1 N раствором перманганата. Активность выражали в миллилитрах пошедшего на титрование перманганата на грамм сухого вещества.

А м и л а з а. К 10 мл опытного раствора прибавляли 10 мл буферного фосфатного раствора pH 5,6; 10 мл 2 % раствора крахмала, толуол. Продолжительность опыта 20 час. при 37°. В растворе осаждали белки 1 % раствором уксуснокислого свинца. В фильтрате определяли редуцирующие сахара по Бертрону. Активность выражали в миллиграммах глюкозы на грамм сухого вещества.

И н в е р т а з а. К 10 мл опытного раствора прибавляли 10 мл буферного фосфатного раствора pH 5; 0,5 мл 5 % раствора сахарозы, толуол. Продолжительность опыта 20 час. при 37°. В растворе осаждали белки 1 % раствором уксуснокислого свинца. В фильтрате определяли редуцирующие сахара по Бертрону. Активность выражали в миллиграммах глюкозы на грамм сухого вещества.

П р о т е о л и т и ч е с к а я а к т и в н о с т ь. К 10 мл опытного раствора прибавляли 10 мл буферного фосфатного раствора pH 6,5; 10 мл 10 % раствора пептона, толуол. Продолжительность опыта 20 час. при 37°. В фильтрате определяли аминный азот по Гаррису.

У р е а з а. Активность уреазы учитывали по действию опытного раствора на 1 % раствор мочевины. К 20 мл белкового раствора прибавляли 10 мл 30 % этилового спирта, 10 мл буферного фосфатного раствора pH 7,38, 100 мл 1 % раствора мочевины, толуол. Продолжительность опыта 20 час. при комнатной температуре. Брели 10 мл раствора, 100 мл охлажденной дистиллированной воды и титровали образовавшийся аммиак 0,1 N H_2SO_4 в присутствии метилоранжа. В семенах каждого образца, кроме того, определяли фракционный состав белка, чтобы иметь представление о концентрации каждой фракции (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что содержание отдельных групп белка в исследуемых семенах неодинаково.

Таблица 1

Фракционный состав суммарных белков семян зернобобовых культур

Культура, сорт	Общий азот, %	Извлеченный азот, % от общего	Фракции белкового азота, % от извлеченного				
			растворимые в воде	в том числе		растворимые в 10% NaCl	растворимые в 0,2% NaOH
				белковый азот	небелковый азот		
Фасоль (Краснодарская 19305)	4,6	99	90,8	82,0	7,7	6,1	4,6
Соя (Кубанская 276)	6,9	92	95,0	93,6	1,4	3,4	2,6
Горох (кат. 2524 из Галилеи)	4,4	95	64,7	54,5	10,1	24,2	11,0
Чечевица (Петровская 4/105)	4,8	92	82,4	73,2	9,2	10,1	7,5
Нут (Азербайджанский 593)	4,1	94	67,5	65,8	1,8	27,6	4,9
Вика (Львовская)	5,2	97	63,6	57,0	6,6	26,4	10,0
Чина (Танжерская кат. 200)	7,2	93	86,7	60,2	26,5	6,9	6,2
Люпин (Белосемянный 1310)	7,4	90	33,0	28,2	5,0	60,4	6,5
Сафора	3,7	70	56,9	51,3	5,6	24,9	17,0

В табл. 2 приведены результаты исследования ферментативной активности белков водорастворимой фракции (I), водо-солерастворимой (II) и солерастворимой (III); у чечевицы исследовали только I и II фракции; у зерновых — I и III, II фракция не была обнаружена; у картофеля — суммарную водорастворимую. Белки щелочнорастворимой фракции не обладали ферментативной активностью. Приведенные данные (табл. 2) показывают, что в исследуемые фракции белков входят комплексы, обладающие ферментативными свойствами. Наиболее сильно (из определяемых нами ферментов) выражена активность каталазы, пероксидазы и амилазы. Протеолитическая активность у всех белков (в основном она была обнаружена только у водорастворимой группы белков) была очень слабой.

Самыми активными являются белки водорастворимой фракции, содержащие наибольшее количество реактивных групп. В меньшей степени активны белки водо-солерастворимой фракции, и слабой (или совсем не обладают каталитической активностью) — солерастворимые белки, хотя количество их в семенах ряда культур (люпин, вика, горох) достигает значительной концентрации. По-видимому, в данном случае, белки обладают особой формой глобулы, не имеющей достаточно активных групп на своей поверхности, но могущих при известных условиях переходить в активное состояние.

Некоторую ясность в этот вопрос вносят исследования В. Л. Кретовича и Т. И. Смирновой⁽⁹⁾. Авторы показали, что под влиянием окислительно-восстановительных условий происходит увеличение растворимости лиофилизированного глицинина сои и вследствие этого увеличение его ферментативной активности. Показано, что белок при этом не расщепляется. Наблюдаемые явления, по мнению авторов, связаны с изменением размеров и лиофильности белковой молекулы⁽¹¹⁾. Наши данные показали, что активность ферментов не связана коррелятивно с количеством белка в семенах и в отдельных фракциях. По-видимому, в этом вопросе решающую роль играют состав и структурные различия белков.

У однодольных растений активные белки сосредоточены в зародыше, эндосперм же не содержит свободных ферментов; они находятся в неактивном состоянии. В суммарном белке ферменты обнаружены как в водорастворимой, так и в солерастворимой фракциях. Водорастворимые белки картофеля также обладают ферментативной активностью.

В связи с полученными данными интересно проследить, существует ли связь между вскрытыми нами закономерностями в изменчивости отдельных групп белков у зернобобовых культур и ферментативной активностью этих белков. Встает вопрос, не связано ли получение высоких урожаев семян с более интенсивным образованием в те или иные периоды жизни растения активных белков. Наши исследования по влиянию минерального пи-

Ферментативная активность белковых фракций семян зернобобовых и других культур

Культура, сорт	Фракции белка	Активность ферментов в пересчете на 1 г сух. вещ.				
		каталаза	перокси- даза	инвертаза	амилаза	уреаза
Фасоль (Краснодарская 19305)	I	54,2	5,3	11,0	64,8	—
	II	58,6	4,3	3,2	3,3	—
	III	2,4	0	5,4	0,3	—
Соя (Кубанская 276)	I	57,6	57,0	—	67,4	284
	II	41,7	4,1	14,7	17,0	42
	III	13,6	3,0	1,7	13,1	0
Горох (кат. 2524 из Галилен)	I	14,7	12,3	—	89,1	—
	II	11,5	4,0	—	9,3	—
	III	30,8	2,9	—	9,3	—
Чечевица (Петровская 4/105)	I	4,8	20,3	1,4	47,9	—
	II	1,1	7,1	—	2,3	—
Нут (Азербайджанский 583)	I	0	0	—	47,2	—
	II	0	0	—	0,9	—
	III	0	0	—	0	—
Чина (Танжерская кат. 200)	I	12,4	0	17,7	94,0	—
	II	36,0	18,3	0	60,5	—
	III	0	—	—	—	—
Вика (Льговская)	I	11,1	5,7	26,0	51,5	0
	II	9,6	7,7	—	11,2	—
	III	3,0	1,2	0	1,6	—
Люпин (Белосемянный 1310)	I	45,0	2,0	—	22,9	20
	II	0	0	—	0	0
	III	0	0	—	0	0
Сафора	I	0	42,0	15,3	34,5	0
	II	0	—	—	—	0
	III	0	3,8	—	5,4	0
Кукуруза: зародыш	I	80,7	26,7	—	156,4	—
	III	7,8	1,7	—	0,7	—
эндосперм	I	0	0	—	12,6	—
	III	0	0	—	0	—
Пшеница (Диамант)	I	4,1	11,2	—	30,6	0
	III	20,3	—	—	—	—
Рожь (Вятка)	I	26,4	8,0	—	38,6	0
	III	3,6	—	—	—	—
Картофель (Прикульский)	I	16,6	17,7	—	29,6	—

тания, а также условий различных районов выращивания (географические опыты) на фракционный состав белка у зернобобовых культур показали, что мы можем управлять накоплением отдельных групп белка в растении.

Всесоюзный институт
растениеводства

Поступило
8 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Смирнова-Иконникова, Е. П. Веселова, ДАН, 77, № 6, 107 (1951). ² М. И. Смирнова-Иконникова, Тр. конфер. по белку, 1952, стр. 334. ³ М. И. Смирнова-Иконникова, Е. П. Веселова, Тр. по прикл. бот., генет. и селекц., 30, № 2, 182 (1953). ⁴ И. М. Смирнова-Иконникова, Т. А. Глаголева, Сборн. работ по кормлению с.-х. животных, 1954, стр. 352. ⁵ А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, М. И. Смирнова-Иконникова, И. К. Мурри. Методы биохимического исследования растений, М.—Л., 1952. ⁶ А. А. Бундель, А. Н. Знаменская, В. Л. Кретович, ДАН, 82, № 1, 109 (1952). ⁷ В. Л. Кретович, А. А. Бундель, С. С. Мелик-Саркисян, К. М. Степанович, Биохимия, 19, в. 2, 208 (1954). ⁸ В. Л. Кретович, А. А. Бундель, Н. А. Лепина, С. С. Мелик-Саркисян, Биохимия зерна, сборн. 3, 5 (1956). ⁹ В. Л. Кретович, Т. И. Смирнова, Биохимия, 22, в. 1—2, 102 (1957). ¹⁰ Дж. Тейлор, Белки, 1, Химия белковых веществ, ИЛ, 1956, стр. 5. ¹¹ В. Л. Кретович, Т. И. Смирнова, С. Я. Френкель, Биохимия, 21, в. 6, 842 (1956).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Т. М. БЕРКОВИЧ, Д. М. ХЕЙКЕР, О. И. ГРАЧЕВА, Л. С. ЗЕВИН и Н. И. КУПРЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 II 1958)

Ряд авторов⁽¹⁻⁵⁾ объясняют особенности технических свойств (прочность, усадка) вяжущих материалов, основываясь на представлениях о фазовом составе, структуре и свойствах отдельных гидросиликатов кальция в гидратированном цементном камне. Однако данные различных авторов об индивидуальных гидросиликатах кальция не всегда согласуются между собой.

Для расшифровки фазового состава сложных гидросиликатных систем следует применять комплексный фазовый анализ, что требует знания таких констант индивидуальных гидросиликатов кальция, как межплоскостные расстояния и интенсивность линий на рентгенограммах, температура и величина термических эффектов, положение полос поглощения на инфракрасных спектрах и т. п. Наряду с этим, для разработки способов получения материалов с заданными техническими свойствами, соответственно, с заданным фазовым составом, — необходимо располагать сведениями о технических свойствах индивидуальных гидросиликатов кальция.

В Институте Асбестцемент был синтезирован ряд важнейших гидросиликатов кальция и изучены их свойства.

С целью изучения физико-химических свойств гидросиликатов их синтез проводился в разбавленных водных суспензиях гидротермальным путем, в бомбах. Исходная смесь из CaO и SiO_2 заливалась 4—6-кратным количеством воды и переносилась в бомбы. Последние выдерживались в термостате при заданной температуре с точностью $\pm 2^\circ$, после чего охлаждались на воздухе, содержимое их выливалось в холодную дистиллированную воду, отфильтровывалось, промывалось ацетоном и этиловым эфиром и дополнительно высушивалось в течение нескольких часов при 110° .

Условия синтеза гидросиликатов кальция выбирались на основании указаний Калоусека^(6,7) и Хеллера и Тейлора⁽⁸⁾. Следует отметить, что, как и у названных авторов, не было получено строгой зависимости между конечными продуктами и условиями синтеза.

Рентгенограммы (рис. 1) снимались на дифрактометре УРС-50И со счетчиком Гейгера. Съемки производились на излучении $\text{Cu K}\alpha$ с никелевым фильтром; напряжение на трубке 33 кв, ток 10 ма. Образец во время съемки вращался со скоростью 20 об/мин. Кривые дифференциального термического анализа и потеря веса при нагревании (рис. 2) получены на термовесовой установке. Скорость подъема температуры была 20 град/мин, навеска образца для дифференциального термического анализа 200 мг, для определения потери веса 100 мг.

Спектры поглощения (рис. 3) в инфракрасной области были получены на спектрометре ИКС-11. Образцы приготавливались прессованием дисков с бромистым калием (концентрация 0,5%), а также наносились в виде пасты с вазелиновым маслом и флуороблем (смесью полностью фторированных углеводов) на поверхность кристаллической пластинки. Съемки производились на призме NaCl с продувкой через прибор осушенного азота.

Электронные микрофотографии получены на микроскопе ЭМ-3 с электронооптическим увеличением 3900×. Образцы готовились осаждением частиц из спиртовых суспензий на коллодиевую пленку.

Гидросиликат C_2SH (A), образующийся при гидратации портландцемента

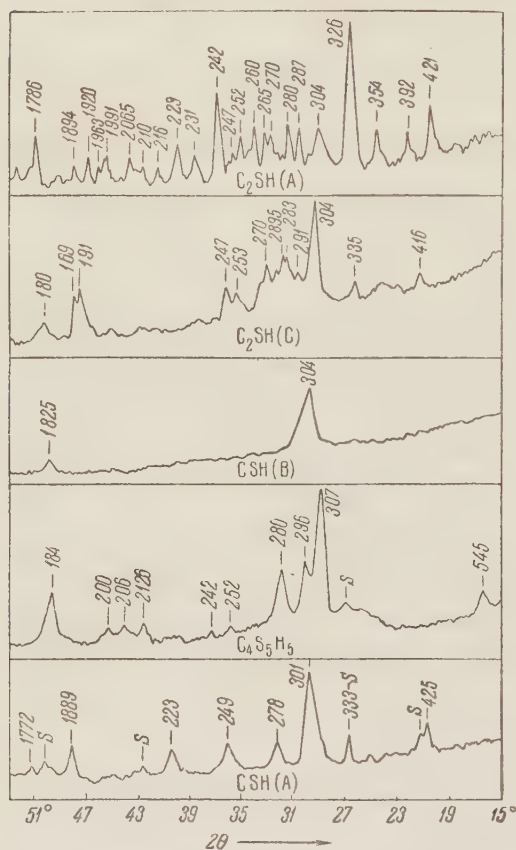


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных гидросиликатов кальция

в условиях автоклавной обработки и приводящий к пониженной прочности автоклавных изделий, синтезировался путем гидротермальной обработки смеси CaO и кварцевого песка в молярном отношении 2 : 1, при температуре 175° в течение 72 час. Термограмма чистого $C_2SH(A)$ характеризуется двумя эндотермическими эффектами: при 420 и 480°. Как показывает кривая обезвоживания, эти эффекты соответствуют выделению воды из гидросиликата. Рентгенограмма $C_2SH(A)$ характеризуется сильными линиями 3,54; 3,26; 2,66; 2,42; 1,78 Å и рядом более слабых линий.

Спектр поглощения $C_2SH(A)$ в инфракрасной области характеризуется острой полосой валентных OH -колебаний с длиной волны 2,73 μ, сильными полосами 3,5; 4,3; 7,7 μ и рядом слабых полос в области от 9 до 12 μ.

Гидросиликат $C_2SH(C)$ был синтезирован гидротермальной обработкой смеси CaO и кварцевого песка в молярном отношении 2 : 1, при температуре 175° в

течение 70 час. Рентгенограмма его характеризуется сильными линиями 4,16; 3,04; 2,83; 2,70; 2,53; 2,47; 1,91; 1,89 и 1,80 Å и рядом более слабых.

Спектр поглощения в инфракрасной области имеет острую полосу валентных OH -колебаний с длиной волны 2,92 μ и ряд слабых полос в области от 9 до 12 μ.

Термограмма имеет эндотермический эффект с максимальным развитием при температуре 775°. Кривая обезвоживания показывает, что он связан с выделением воды из гидросиликата.

Гидросиликаты $CSH(B)$. Низкоосновные волокнистые гидросиликаты $CSH(B)$ с основностью 1,25—0,8 играют важную роль при автоклавном твердении песчаных цементов и низкоосновных известково-песчаных смесей, обуславливая, совместно с тоберморитом, высокую прочность этих материалов. Синтез их проводился гидротермальной обработкой смеси CaO и силикагеля в молярном отношении 1 : 1 при температуре 175° и выдержке в 1,2 и 3 час. При 2-часовой выдержке образовался волокнистый гидросиликат $CSH(B)$ с $C/S = 1,25$. Термограмма его характеризуется большим экзотермическим эффектом при температуре 860°. При 3-часовой выдержке образовался гидросиликат $CSH(B)$ с $C/S = 0,8—1,0$, на термограмме которого экзотермический эффект соответствует температуре 830°. Гидросиликат $CSH(B)$ получен также гидротермальной об-

работкой смеси CaO и кварцевого песка при 175° в течение 6—8 час. Экзотермический эффект на термограмме CSH(B) связан с перестройкой кристаллической решетки обезвоженного CSH(B) в решетку волластонита. Кривая обезвоживания показывает, что выделение воды из гидросиликата происходит постепенно, в широком интервале температур.

Спектр поглощения CSH(B) в инфракрасной области характеризуется сильной размытой полосой валентных OH -колебаний с длиной волны $2,92 \mu$, сильной полосой $6,5 - 7 \mu$ и рядом слабых полос.

Гидросиликат $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ (тоберморит) синтезировался путем гидротермальной обработки смеси CaO и кварцевого песка в молярном отношении $0,8 : 1$, при температуре 175° в течение 12—48 час., а также смеси CaO и силикагеля при 175° в течение 7 суток.

Термограмма тоберморита имеет эндотермический эффект при 230° и очень незначительный экзотермический эффект при 830° *. Кривая обезвоживания показывает, что эффекту при 230° соответствует выделение воды из гидросиликата. При более высоких температурах происходит дальнейшее выделение воды, постепенное и менее интенсивное. Рентгенограмма тоберморита характеризуется линиями $11,0$; $3,07$; $2,96$; $2,80$; $2,50$; $2,42$; $2,27$ и $1,84 \text{ \AA}$.

Спектр поглощения в инфракрасной области характеризуется сильной размытой полосой валентных OH -колебаний с длиной волны $2,92 \mu$, полосой колебаний $6,2 \mu$, связанный с наличием у $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ межслоевой воды (10), и слабыми полосами в области $8-9 \mu$.

Гидросиликат Флинта CSH(A) синтезирован гидротермальной обработкой смеси CaO и кварцевого песка с $\text{C/S} = 0,8$, увлажненной 18% воды и спрессованной под давлением 100 кГ/см^2 при температуре 175° в течение 14—60 суток. Термограмма и кривая обезвоживания его аналогичны полученным для гидросиликата CSH(B) . Рентгенограмма имеет линии $4,25$; $3,01$; $2,78$; $2,50$; $2,23$; $1,89$; $1,772$ и $1,626 \text{ \AA}$.

Спектр поглощения CSH(A) в инфракрасной области имеет характер промежуточный между спектрами поглощения CSH(B) и $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$.

Следует отметить связь между положением и шириной полосы валентных OH -колебаний в спектрах поглощения исследованных гидросиликатов и кривыми обезвоживания. При нагревании гидросиликаты CSH(A) , CSH(B) , $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$, имеющие размытые указанные полосы, теряют воду в широком температурном интервале, в то время как $\text{C}_2\text{SH(A)}$ и $\text{C}_2\text{SH(C)}$, имеющие узкие полосы валентных OH -колебаний, имеют резкие эффекты потери воды.

С целью изучения технических свойств индивидуальных гидросиликатов кальция, был проведен синтез их из смеси Ca(OH)_2 и кварцевого песка, спрессованной под давлением 100 кГ/см^2 в виде образцов — призм размером $1 \times 0,6 \times 3 \text{ см}$. Опыты показали, что реакция образования гидросиликатов в прессованных образцах при запаривании их в бомбах сильно замедляется по сравнению с реакцией между теми же исходными компонентами, взятыми в виде суспензии. Так, для получения минерала $\text{C}_2\text{SH(A)}$ время гидротермальной обработки пришлось увеличить с 3 до

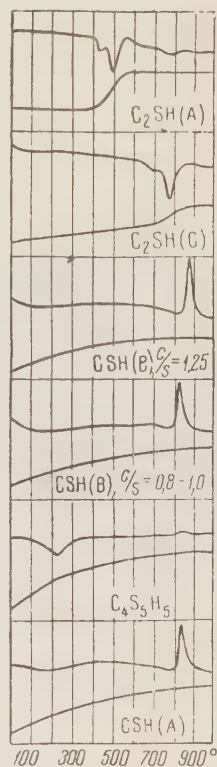


Рис. 2. Термограммы и кривые потери веса синтезированных гидросиликатов кальция

* Как показал Калоусек (⁹), при наличии Al_2O_3 в исходных материалах (порядка 1%) она может входить в кристаллическую решетку тоберморита. При этом появляется сильный экзотермический эффект при 830° , аналогичный эффекту CSH(B) .

60 суток, однако⁷ и при этом в образце оставалось некоторое количество несвязанной извести.

С целью ускорения процесса в дальнейшем синтез гидросиликата кальция проводился в образцах пластичной консистенции с добавкой 50—60% воды. При этом образцы из чистого $C_2SH(A)$ были получены запариванием при 175° в течение 5 суток, $C_4S_5H_5$ — при 175° в течение 4 суток и $CSH(B)$ (с незначительной примесью не связанного кварца) — при 175° в течение 1—2 суток.

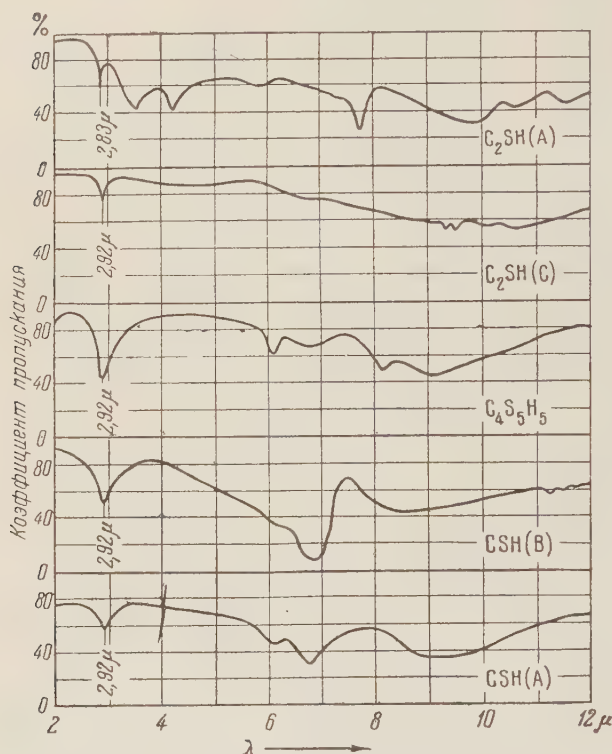


Рис. 3. Спектры поглощения в инфракрасной области синтезированных гидросиликатов кальция

рого. Электронномикроскопическое исследование этих образцов показало (рис. 4), что кристаллы минерала $CSH(B)$ имеют волокнисто-игльчатое строение; кристаллы тоберморита — пластинки неправильной формы. Можно предположить, что прочность при изгибе волокнистых структур не должна уступать прочности при изгибе пластинчатых структур. В согласии с этим прочность $C_4S_5H_5$ и $CSH(B)$ при изгибе оказалась примерно одинаковой. При сравнении прочности $C_4S_5H_5$ и $C_2SH(A)$ установлено, что предел прочности при сжатии первого из них примерно в 20 раз выше, чем второго; предел же прочности при изгибе выше лишь на 30%.

Имеются указания⁽¹¹⁾ на то, что среди гидросиликатов кальция наибольшую прочность при сжатии обладает тоберморит.

По данным, полученным нами при исследовании продуктов автоклавного твердения извлекто-песчаных вяжущих, с повышением содержания тоберморита в образцах прочность при изгибе не возрастает.

Результаты испытания синтезированных образцов $C_4S_5H_5$ и $CSH(B)$ показали, что у первого из них предел прочности при сжатии примерно в 1,5 раза выше, чем у второго.

Поступило
13 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. L. Kalousek, M. Adams, J. Am. Concr. Inst., 23, № 1, 77 (1951).
- ² J. D. Bernal, J. W. Jeffery, H. F. W. Taylor, Mag. Concr. Res., № 11, 49 (1952).
- ³ Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Цемент, № 2 (1956). ⁴ Л. А. Малинина, Бетон и железобетон, № 2 (1957). ⁵ Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачева, Н. И. Купреева, ДАН, 120, № 2 (1958). ⁶ G. L. Kalousek, J. Am. Concr. Inst., 25, № 5, 365 (1954). ⁷ G. L. Kalousek, J. Am. Concr. Inst., 26, № 10, 989 (1955).
- ⁸ H. F. W. Taylor, L. Heller, J. Chem. Soc., 1950, 3682; 1952, 1018, 2535; 1953, 163.
- ⁹ G. L. Kalousek, J. Am. Ceram. Soc., 40, № 3 (1957). ¹⁰ G. L. Kalousek, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 40, № 7 (1957). ¹¹ G. L. Kalousek, US. Pat. 2665996 Jan. 12, 1954.

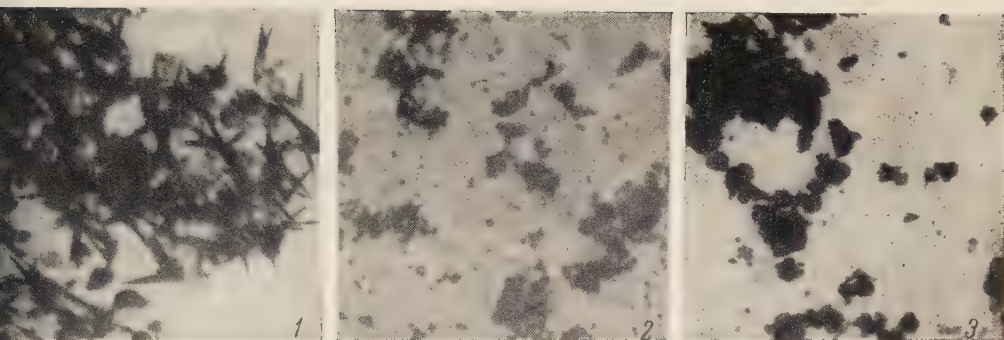


Рис. 4. Электронные микрофотографии гидросиликатов кальция. 1 — CSH(B) ; 2 — $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$; 3 — $\text{C}_2\text{SH(A)}$. 800 ×

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. Н. ЖИНКИН

**О ПРОЧНОСТИ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМУ ЗАКРЕПЛЕНИЮ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 II 1958)

Рядом работ было показано, что в результате электрохимического закрепления глинистые грунты осушаются, делаются водостойкими и приобретают повышенную прочность.

В период с 1948 г. по 1953 г. электрохимическое закрепление грунтов было применено нами на пяти объектах для закрепления слабых грунтов земляного железнодорожного полотна. Исследование монолитов грунта показало, что в результате закрепления происходит укрепление частиц грунта и увеличение его удельного сцепления⁽¹⁾. Результаты производственных работ подтвердили данные, полученные в лабораторных условиях^(2,3).

Для выяснения характера изменения свойств грунтов со временем (необратимости закрепления), за объектами работ в течение нескольких лет после окончания закрепления велись наблюдения со взятием монолитов грунта для исследования*.

Гранулометрические исследования грунтов (агрегатный анализ), проведенные сразу после закрепления, а также спустя несколько лет, обнаружили характерное для всех объектов укрепление состава грунта («опесчанивание»), продолжавшееся усиливаться даже после окончания электрохимического закрепления.

В табл. 1 представлены данные изменения гранулометрического состава грунта одного из объектов со временем.

Таблица 1

Гранулометрический состав монолитов до и после электрохимического закрепления
(в процентах)

Дата взятия монолита	Диаметр частиц в мм							Удельн сцепл. в кг/см ²
	1,0— 0,50	0,50— 0,25	0,25— 0,10	0,10— 0,05	0,05— 0,01	0,01— 0,002	<0,002	
До закрепления	1	1	5	6	25	32	30	0,04
После закрепления								
I 1952 г.	—	1	3	8	32	29	27	0,30
V 1952 г.	—	—	1	40	19	26	14	0,52
V 1953 г.	—	1	2	42	17	25	13	0,58

Из табл. 1 видно, что количество частиц размером менее 0,05 мм со временем уменьшилось, а размером от 0,10 мм до 0,05 мм возросло.

В соответствии с нарастанием агрегации находится и изменение удельного сцепления грунта, определявшегося на сдвиговом приборе (см. табл. 1).

* Здесь приведены данные исследования монолитов грунта, взятых из анодной зоны закрепления. В катодной и промежуточной зонах характер упрочнения грунта аналогичен, но его численное значение несколько меньше.

Более длительные наблюдения были проведены на другом объекте, на котором увеличение сцепления грунта после закрепления имело примерно такой же характер. В процессе электрохимического закрепления величина сцепления увеличилась с 0,04 до 0,18 кГ/см², а затем в последующие 5 лет возросла до 0,31 кГ/см². Аналогичные результаты упрочнения грунта получены и на ряде других объектов.

Приведенные данные свидетельствуют об устойчиво-прогрессирующем характере нарастания прочности, подвергнутого электрохимическому закреплению грунта.

Обнаруженные явления свидетельствуют об образовании в грунте в процессе электрохимического закрепления качественно новых, водостойких и усиливающих со временем структурных связей.

Объяснение процессов структурообразования и цементации, происходящих при закреплении, может быть дано исходя из представлений П. А. Ребиндера ⁽⁴⁾ и его сотрудников, развитых с позиций физико-химической механики. Во время электрохимического закрепления в грунте образуется коагуляционная структура. Прочность ее вначале невысокая, так как контакты в грунте пластифицированы тонкими прослойками поверхностного раствора. Первоначальные структурные связи имеют коагуляционно-тиксотропный характер, вследствие чего при небольшой продолжительности пропускания тока через грунт устойчивой прочности не достигается. При более длительном пропускании тока, и особенно с применением электролита (при закреплении в грунт вводился раствор хлористого кальция), рыхлая коагуляционно-тиксотропная структура в отдельных своих местах начинает значительно уплотняться. Образование коагуляционно-кристаллизованных сростков в местах контакта твердых частиц или в местах их наиболее благоприятного взаимного расположения происходит вначале на поверхности твердой частицы благодаря увеличению концентрации и уменьшению толщины сольватных оболочек. К моменту окончания электрохимического закреплении грунта его структура носит коагуляционно-кристаллизационный характер, причем прочность и число сростков таково, что они обеспечивают необратимое изменение свойств грунта. Однако упрочнение структуры на этом не заканчивается. Хотя и медленнее, чем в процессе электрохимического закреплении, происходит дальнейшее превращение коагуляционных связей в кристаллизационные.

Химическая сущность отмеченных явлений, как показали исследования К. Энделя ⁽⁵⁾ и Б. В. Толстопятова ⁽³⁾, заключается во вторичных реакциях, в результате которых в катодной зоне образуются карбонаты кальция и магния, а в анодной зоне — сложные соли алюминия и железа в состоянии пересыщенных растворов.

Рост кристаллов этих солей и образование кристаллических сростков цементирует грунт, обуславливая постепенное необратимое нарастание его прочности.

Ленинградский институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. В. Н. Образцова

Поступило
13 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Н. Жинкин, Сборн. тр. Ленингр. инст. инж. жел.-дор. трансп., № 150, 72 (1956). ² Б. Ф. Рельтов, Л. В. Новиков, Изв. Всесоюзн. научн. иссл. инст. гидротехн., 31, 177 (1946). ³ Б. В. Толстопятов, Почвоведение, № 8, 67 (1940). ⁴ П. А. Ребиндер, Тр. Совещ. по инженерно-геологическим свойствам горных пород, 1, 1956, стр. 31. ⁵ K. E n d e l, Die Bautechnik, 18, 226 (1935).

М. Н. ГРАММ

ОБ АКЧАГЫЛЬСКИХ И АПШЕРОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ
В НИЗОВЬЯХ р. АМУ-ДАРЬИ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 II 1958)

В работе ⁽²⁾ сообщалось, что севернее Нового Кара-Узяка (северная часть современной дельты р. Аму-Дарьи) в скважине были обнаружены серые глины с многочисленными *Avimactra*, а также *Potamides* и *Clessiniola polejaevi*. С этими несомненными акчагыльскими отложениями были объединены осадки с микрофауной остракод верхнеплиоценового каспийского облика, дальнейшее изучение которых показало, что в действительности они принадлежат апшерону.

В настоящем сообщении излагаются уточненные сведения о распределении акчагыльских и апшеронских слоев в низовьях р. Аму-Дарьи.

Акчагыльские слои. Осадки акчагыльского возраста вскрыты только одной скважиной, пробуренной в 1951 г. А. Б. Васютинской в 25 км северо-западнее Тахта-Купыра (примерно 43°08' с. ш. и 60°05' в. д.). Здесь под покровом антропогена в интервале глубин 41,00—61,50 м (отметки от +25,00 до +4,50 м) были вскрыты глины серые с голубоватым оттенком, иногда зеленовато-серые, слоистые, известковистые с множеством раковин моллюсков *Avimactra subcaspia* Andrus., *A. aff. venjukovi* Andrus., *A. cf. inostranzevi* Andrus., *Avimactra* sp., *Potamides caspius* Andrus., *Clessiniola polejaevi* Andrus., *Clessiniola* sp.* с остракодами *Cythere gubkini* Liv., *Loxoconcha laevatula* Liv., *L. akzshagilika* Man. in litt., *Cyprideis densifera* Man. in litt., *C. littoralis* (Br.), *Limnocythere quadrata* Man. in litt., *Eucypris puriformis* Man. in litt. Как моллюски, так и большинство остракод представлены характерными акчагыльскими формами. Этими данными пока ограничиваются вполне достоверные сведения об акчагыльских слоях в низовьях р. Аму-Дарьи.

Вероятно, к акчагылу относятся также серые глины, вскрытые в интервале 30,10—57,80 м скважиной, расположенной в 19 км севернее предыдущей. Вообще же можно полагать, что большая часть акчагыла была уничтожена перед накоплением слоев апшеронского возраста.

Имеющихся данных вполне достаточно, чтобы утверждать, что в область низовья проникал залив акчагыльского моря. Соединялся ли он с основным морским бассейном через Верхнеузбойский коридор или через пролив, протекавший восточнее, — нам пока неизвестно.

Апшеронские слои. До последнего времени было известно, что апшеронские отложения присутствуют в Сарыкамышской впадине, в Аральской впадине (остров Лазарева) и в районе Минбулакской котловины ^(1, 7, 8, 11), где осадки этого возраста встречаются непосредственно на поверхности или вскрываются в неглубоких шурфах.

Бурение, производившееся Узбекской гидрогеологической экспедицией в 1951—1954 гг., позволило установить, что апшеронские отложения широко развиты в низовьях р. Аму-Дарьи, в пределах ее древней и современной дельты. На указанном пространстве породы апшеронского возраста скрыты под толщей антропогена мощностью в несколько десятков метров и залегают

* Определения А. Г. Эберзина.

в углублениях эрозионного рельефа, выработанного главным образом в отложениях палеогена.

Осадки апшерона представляют толщу непостоянной мощности (от 11 до 85 м и более), сложенную песками и рыхлыми песчаниками, окрашенными в желтовато-бурый, желтовато-серый, реже серый цвет с подчиненными линзовидными пластами серых глин. Последние нередко значительно раздвигаются в мощности, достигая при этом двух-трех десятков метров.

Граница апшерона с покрывающими их молодыми антропогенowymi песчано-глинистыми отложениями в большинстве случаев может быть проведена лишь условно.

Судя по имеющимся данным, подошва апшерона (вскрытая немногими скважинами) понижается в сторону Аральской впадины и представляет весьма неровную поверхность. В 10 км восточнее кладбища Бала-Аулие ее отметка равна —15 м; в 9,5 км к югу от возвышенности Иткыр подошва не вскрыта на отметке —35 м; в 4 км северо-западнее Тахта-Купыра подошва имеет отметку —20,6 м; в средней части урочища Ер-Бурун подошва вскрыта на отметке —43 м, тогда как здесь же, но ближе к чинку Усть-Урта, ее отметка равна —10,5. В более южных участках подошва апшеронских отложений местами устанавливается на отметках +11 м (5,5 км северо-западнее Куба-Тау) или +13 м (5 км юго-восточнее Шеват-Кала); однако в ряде скважин, пробуренных в районах Хивы и Турткуля, эта подошва не вскрыта при отметках забоя —10 м и —15 м.

Мощность осадков апшерона не всегда может быть определена с необходимой точностью из-за неопределенности границы с покрывающими отложениями. Значения мощности испытывают также колебания в связи с тем, что, как показано выше, толща залегает на неровной поверхности. В урочище Ер-Бурун эти значения меняются от 31,7 м (близ чинка) до 52,5 м (средняя часть урочища). К северо-западу от Куба-Тау к апшерону возможно отнести толщу мощностью только в 18 м. В районах Хивы и Турткуля мощность, вероятно, достигает 85 м и более.

Принадлежность рассматриваемых отложений к апшеронскому ярусу доказывается главным образом присутствием микрофауны остракод. Последние были обнаружены в ряде скважин, пробуренных в разных пунктах низовьев р. Аму-Дарьи.

В скважинах, пробуренных вдоль чинка Усть-Урта, к северу от урочища Айбугир, на глубинах 56, 73,8 и 92 м встречены остракоды *Cytheries pseudoconvexa* Liv., *Cytherissa* ex gr. *bogatschovi* Liv., *C. cascusa* Man. in litt., *Cythere* aff. *variabiletuberculata* Schw., *Cyprideis littoralis* (Br.), *C. torosa* (J.), *Limnocythere* aff. *inopinata* (Baird.), *L. fontinalis* Schn. in litt., *L. pomosa* Man. in litt., *Ilyocypris*.

В урочище Ер-Бурун в трех скважинах в интервалах глубин от 50 до 102 м в ряде прослоев обнаружены *Cytheries pseudoconvexa*, *Cytherissa cascusa* C. ex gr. *bogatschovi*, *Cythere* aff. *variabiletuberculata*, *C. remissa* Liv. var. nov., *C. cf. quinquetuberculata* Schw., *C. ex gr. cellula* Liv., *Cyprideis torosa* C. littoralis, *Limnocythere pomosa*, *L. ex gr. vara* Liep. in litt., *Candonacandica* O. Müll., *Ilyocypris*, *Eucypris*, фораминиферы *Elphidium*, *Rotalia*, *Nonion*, а также *Dreissensia*.

В 9,5 км к югу от возвышенности Иткыр между глубинами 74 и 95 м установлен сходный комплекс остракод, в котором присутствуют также *Cythere minuta* Man. in litt. var. nov., *C. aff. sincera* Man. in litt., *C. unicornis* Schw. var. nov., *Loxoconcha*, *Candona angulata* G. Müll., а также мелкие гастроподы типа *Clessiniola*.

В 18 км к югу от Кушкана-Тау на глубинах 40 и 58 м остракоды обнаружены в небольшом количестве (*Cythere* sp., *Limnocythere*, *Cyprideis littoralis*).

В скважинах, пробуренных восточнее, а именно к югу от Бель-Тау остракоды, встреченные в интервале 50—70 м, образуют весьма бедную ассоциацию, в составе которой преобладают пресноводные элементы (*Limnocythere*).

Cythere tenuireticulata Suzin., *Cyprideis littoralis*, *Ilyocypris*, *Eucypris*), а солоноватоводные элементы представлены только *Cythereis pseudoconvexa*, *Cytherissa cascus*. Здесь же в одной из скважин (19 км юго-юго-восточнее Тахта-Купыра) на глубине 70 м присутствуют моллюски *Corbicula fluminalis* Müll. var. *apscheronica* Andrus., *Melanoides apscheronica* Andrus.

К юго-востоку от линии г. Нукус — возвышенность Туз-Кыр и до широты Ташауза в нескольких скважинах на отметках от —7 до +30 м вскрыты прослой с остракодами (*Cythereis pseudoconvexa*, *C. cf. conquista* Man. in litt., *Cythere* sp., *Cytherissa naphhtatscholana* Liv., *Loxoconcha* sp., *Limnocythere dilluvialis* Man. in litt., *L. fontinalis*, *L. pomosa*, *Cyprideis littoralis*, *Caspiella* sp., *Eucypris*, *Candona*, *Ilyocypris*).

Еще далее к юго-востоку, до Хазараспа, осадки приобретают почти исключительно песчаный характер, и в них обнаруживаются только пресноводные остракоды. В 30 км восточнее г. Хивы на глубине 99,5 м встречен обломок *Dreissensia*.

Из перечисленных органических остатков остракоды *Cythereis pseudoconvexa*, *C. conquista*, *Cythere variabiletuberculata*, *C. quinquetuberculata*, *C. cellula*, *C. unicornis*, *Cytherissa bogatschovi*, *C. naphhtatscholana* (все солоноватоводные «морские» формы), *Limnocythere tenuireticulata* (пресноводная форма) и пресноводные моллюски *Corbicula fluminalis* var. *apscheronica*, *Melanoides apscheronica* обычны в апшеронских отложениях Прикаспийской области (^{4-6, 9, 10}).

В связи с этим необходимо отметить, что весьма сходный комплекс остракод (*Cythereis pseudoconvexa*, *Cythere* aff. *variabiletuberculata*, *C. remissa*, *C. ex. gr. unicornis*, *Loxoconcha* sp., *Cyprideis littoralis*, *Limnocythere pomosa*, *L. dilluvialis*) установлен нами также в апшеронских отложениях Капыллар-Кыра (Сарыкамышская впадина; материалы Б. Г. Хайруллина).

Характер отложений и состав фауны позволяют считать, что в апшеронское время на площади низовьев располагался сильно опресненный мелководный бассейн, усеянный многочисленными отмелями. Этот бассейн, очерчивавшийся в пределах древней и современной дельты р. Аму-Дарьи, можно именовать Хорезмийским озером-заливом. На западе и на севере он соединялся с водоемами Сарыкамыш и Арала, а на востоке граничил с водоемом западной части Кызыл-Кумов, доходившим до Минбулакской котловины. Весьма возможно, что сообщение между указанными водоемами было сравнительно свободным. Все вместе они составляли группу внутренних водоемов, имевших затрудненное сообщение с основным апшеронским бассейном, располагавшимся в области Каспия.

Обилие терригенного материала в апшеронских отложениях низовьев свидетельствуют о существовании значительных речных потоков, питавших Хорезмийское озеро-залив. Это подтверждается также большим количеством пресноводных элементов в составе остракодовой фауны.

Соленость указанных водоемов была различной. На основании анализа фауны моллюсков Н. П. Лупповым и А. Г. Эберзиным был сделан вывод, что водоем Сарыкамышской впадины обладал большей соленостью, чем водоем Аральской впадины (⁷). Характер остракодовой фауны позволяет считать, что Хорезмийский водоем имел соленость, промежуточную между соленостями Сарыкамышского и Аральского водоемов.

Судя по тому, что наиболее часто солоноватоводные элементы остракодовой фауны встречаются западнее меридиана Кушкана-Тау, можно полагать, что западная часть Хорезмийского водоема (от меридиана Кушкана-Тау до чинка Усть-Урта) обладала более высокой соленостью, чем восточная.

Последнее находит свое объяснение в том, что с юго-востока (со стороны Тюя-Муюна) и с востока (со стороны Тахта-Купыра) впадали крупные речные артерии (древний Зеравшан и древняя Сыр-Дарья), производившие мощное опресняющее действие.

Представляет интерес вопрос о сообщении внутренних водоемов с Кас-

пийским бассейном. А. С. Кесь⁽³⁾ отрицает возможность такого сообщения, считая, что апшеронская фауна была занесена сюда пассивным путем и что через Верхнеузбойский коридор проникал один из рукавов Аму-Дарьи, питавший Сарыкамышское озеро.

Изложенные нами факты показывают, что речное питание внутренних водоемов происходило с востока и юго-востока, и приводят к выводу, что сообщение с Каспием, хотя и весьма затрудненное, имело место. Наблюдающееся общее понижение солености от Сарыкамыша на восток и северо-восток позволяет предполагать, что именно к Сарыкамышу подходил пролив, по которому воды апшеронского Каспийского бассейна могли иногда проникать во внутренние водоемы. Пролив мог проходить по территории Верхнеузбойского коридора.

Существование апшеронского Хорезмийского водоема, осадки которого встречены некоторыми скважинами непосредственно у чинков Усть-Урта, свидетельствует о том, что эрозионная впадина низовьев Аму-Дарьи, с очертаниями, близкими к современным, а также чинк Усть-Урта и останцовые возвышенности, покрытые осадками морского миоцена, существовали к началу апшеронского времени. В основном они были сформулированы несколько раньше — в доакчагыльское время.

В заключение приносим искреннюю благодарность А. Б. Васютинской, П. М. Карпову, Л. И. Кваниной, П. М. Свешникову, Р. П. Теуш, В. В. Толоконникову и В. М. Фомину, материалы которых легли в основу настоящего сообщения, а также А. Г. Эберзину, уточнившему наши определения акчагыльских моллюсков.

Институт геологии
Академии наук УзССР

Поступило
6 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Н. Г р а м м, ДАН, **103**, № 4, 677 (1955). ² М. Н. Г р а м м, А. Б. В а с ю т и н с к а я и др. Докл. АН УзССР, № 12, 18 (1953). ³ А. С. К е с ь, Изв. АН СССР, сер. географ., № 1, 14 (1952). ⁴ В. П. К о л е с н и к о в, Палеонтология СССР, **10**, ч. 3, в. 12 (1950). ⁵ В. Э. Л и в е н т а л ь, Ostracoda акчагыльского и апшеронского ярусов по Бабазананскому разрезу, 1929. ⁶ В. Э. Л и в е н т а л ь, Тр. Азерб. научн.-иссл. нефт. инст. им. В. В. Куйбышева, в. 1 (1938). ⁷ Н. П. Л у п п о в, А. Г. Э б е р з и н, ДАН, **50**, 397 (1945). ⁸ П. М. С в е ш н и к о в, М. Н. Г р а м м, Докл. АН УзССР, № 5 (1953). ⁹ А. В. С у з и н, Остракоды третичных отложений Северного Предкавказья, 1956. ¹⁰ А. В. Ш в е й е р, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 30 (1949). ¹¹ А. Г. Э б е р з и н, Тр. Инст. геол. АН ТуркмССР, **1**, 92 (1956).

В. А. ГРОССГЕЙМ

РАЗРЕЗ ЭОЦЕНА ПО р. ГУБС (СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ КАВКАЗ)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 24 II 1958)

Разрез эоцена по р. Губс представляет особый интерес потому, что на северо-западном Кавказе это единственный разрез, в котором зафиксированы нуммулитовые известняки. Нуммулиты здесь отмечались и раньше, однако ни точное их стратиграфическое положение в разрезе, ни видовой состав, а следовательно и возраст вмещающих осадков, не были известны. Нами в последнее время был изучен этот разрез, и полученные данные излагаются ниже.

Разрез расположен в пределах самой станицы Баракаевской. Изучение прекрасно обнаруженного участка р. Губс в районе соко-морсового завода затрудняется многочисленными мелкими нарушениями, разделяющими разрез на отдельные блоки, однако последовательность напластования легко устанавливается, так как в каждый блок обычно входят 2—3 свиты.

Контакт с подстилающими эоцен слоями не обнажен. Ближайшее обнажение верхнего мела находится не менее, чем в 500 м от разреза. Таким образом, вопрос о присутствии в разрезе палеоцена остался нерешенным.

Разрез можно разделить на четыре свиты.

Самая древняя из них отвечает низам среднего эоцена и сопоставляется с кутаисской свитой Западной Кубани. Она представлена зелеными глауконитовыми песчаниками, зелеными песчанистыми мергелями и более светлыми, зеленоватыми песчанистыми известняками, чередующимися через 0,15—0,20 м. В описанных породах встречены *Rhabdammina cylindrica* Glaessner, *Spiroplectammina carinata* (Orb.), *Clavulina angularis* Orb., *C. szaboi* Hantken, *Marginulina fragaria* Gümbel, *Marssonella indentata* Cushman et Jarvis, *Nodosaria* ex gr. *elegans* (Orb.), *N. ex gr. obliqua* L., *Cristellaria laticostata* Tutkowsky, *G. bacillum* DeFrance, *Lagena* ex gr. *scalariformis* (Williamson), *L. ex gr. plumigera* Brady, *Dentalina* sp., *Bulimina sculptilis* Cushman, *Globigerina triloculinoides* Plummer, *G. pseudococena* Subb., *Globorotalia aragonensis* Nuttall, *Acarinina pentacamerata* (Subb.), *A. triplex* Subb., *Anomalina* sp., *Cibicides midwayensis* (Plummer) и рыбы остатки (определения Н. Н. Борисенко). Видимая мощность пород в обнажении около 7,0 м.

Выше по разрезу следует пачка белых нуммулитовых известняков, чередующихся с рыхлыми зеленоватыми глауконитовыми песчаниками и алевролитами и плотными зелеными глауконитовыми мергелями.

Пласты нуммулитовых известняков доходят до 0,40 м, а разделяющие их породы до 1,00—1,50 м. Из известняков определены *Nummulites murchisoni* Brunner, *N. irregularis* Deshayes, *N. nitidus* de La Harpe, *N. globulus* Leymerie, *Discocyclina archiaci* Schlumberger, *D. pratti* Michelin, *Asterodiscus stellata* Gümbel, *A. stellatus* d'Archiac, *A. pentagonalis* Schafhauth (определения О. Окроперидзе).

В прослоях мергелей встречаются и мелкие корненожки: *Spiroplectammina carinata* (Orb.), *Clavulina szaboi* Hantken, *Cristellaria laticostata* Tutkowsky, *Nodosaria bacillum* DeFrance, *Vaginulina mexicana* Nuttall, *Margi-*

nulina sp., *Uvigerina pigmea* Orb., *Globigerina pseudococaena* Subb., *G. triloculinoides* Plummer, *Globorotalia aragonensis* Nuttall, *Acarinina pentacamerata* Subb., *A. crassaformis* (Galloway et Wissler), *Cibicides midwayensis* (Plummer), *Cibicides ungerianus* (Orb.), *Anomalina grosserugosa* (Gümbel), нуммулиты и иглы морских ежей (определения Н. Н. Борисенко). Мощность нуммулитовой свиты доходит до 5,0 м.

Таким образом, можно считать доказанным, что среднеэоценовые (по заключению О. Окроперидзе) нуммулиты встречаются совместно с мелкими корненожками, характерными для кутаисской свиты Западной Кубани, чем окончательно устанавливается возраст последней.

Следующей свитой в разрезе является кумская. Хотя контакта ее с подстилающими слоями не наблюдается, однако мы считаем, что аналогов калужской и хадыженской свит в разрезе нет; к этому вопросу мы вернемся ниже.

Видимые низы кумской свиты представлены коричневыми битуминозными мелкооскольчатыми известковистыми глинами, содержащими мелкие пелагические фораминиферы, до 10,0 м.

Выше следует метровый пласт ярко-зеленого рыхлого грубозернистого песчаника (гравелита), содержащего обильную фауну нуммулитов и мелких фораминифер в переотложенном состоянии. Здесь встречены *Nummulites murchisoni* Brunn., *N. irregularis* Desh., *N. globulus* Leym., *Discocyclina archiaci* Schlumb., *D. pratti* Mich., *D. scalaris* d'Arch., *Asterodiscus stella* Gümb., *A. stellaris* d'Arch., *A. pentagonalis* Schafh. (определения О. Окроперидзе), а также *Marssonella indentata* (Cushman et Jarvis), *Spiroplectammina carinata* (Orb.), *Clavulina szaboi* Hantken, *C. communis* Orb., *C. angularis* Orb., *Heterostomella dalmatina* (Liebus), *H. gigantea* Subb., *Cristellaria laticostata* Tutkowsky, *Nodosaria bacillum* DeFrance, *N. guttifera*? (Orb.), *Ellipsionodosaria* sp., *Marginulina fragaria* Gümbel, *Gyroidina soldanii* Orb., *Gaudryina* sp., *Ellipsoglandulina exponens* (Brady), *Cassidulina caucasica* Subb., *Pullenia quinqueloba* Reuss., *Bulimina sculptilis* Cushman, *Robulus* sp., *Eponides umbonatus* (Reuss), *E. subumbonatus* Mjatluk, *E. trümpii* (Nuttall), *Uvigerina hispida* Schwager, *Vaginulina* aff. *robusta* Plummer, *Globigerina cocaenica* Terquem, *G. pseudococaena* Subb., *G. triloculinoides* Plummer, *Globigerinella voluta* (White), *G. micra* (Cole), *Globorotalia aragonensis* Nuttall, *G. velascoensis* Cushman, *G. marginodentata* Subb., *J. lensiformis* Subb., *Acarinina crassaformis* (Galloway et Wissler), *A. triplex* Subb., *A. pentacamerata* (Subb.), *A. pseudotopilensis* Subb., *Anomalina granosa*, (Hantken), *A. affinis* (Hantken), *A. mantaensis* Galloway et Morrey, *Cibicides ungerianus* (Orb.), *C. perlucidus* Nuttall, *C. midwayensis* (Plummer), *Ostracoda*, *Bryozoa*, *Terebratulina* sp., членики морских лилий и иглы морских ежей (определения Н. Н. Борисенко и О. Окроперидзе).

Судя по фауне, которая включает виды, характерные для всего среднего эоцена, можно заключить, что этот внутрiformационный гравелит сложен продуктами размыва среднеэоценовых пород, выраженных в той же фации, что и в описываемом разрезе, т. е. эти породы были расположены где-то поблизости.

Венчается кумская свита пачкой характерных битуминозных мергелей мощностью в 15,0 м *Lyrolepis caucasica* Roman., *Ostrea* ex gr. *bawarica* Munst., *Variamussium* sp. A., *V. longisculum* Korob., *Amussium* sp., *Avicula* sp. (= *Pteria* sp.) (определения И. А. Коробкова), *Bolivina* sp., *Bulimina* sp., *Globigerina apertura* Cushman, *G. inflata* Orb., *Globigerinella micra* (Cole) (определения Н. Н. Борисенко). Общая видимая мощность кумской свиты около 26,0 м.

Совершенно согласно кумские мергели покрываются светло-зелеными известняками белоглинской свиты, переполненными фораминиферами. Более высокие слои представлены светло-зелеными мергельными глинами. Здесь встречены: *Rhizammina* sp., *Rhabdammina cylindrica* Glaessner, *Ammodiscus incertus* Orb., *Glomospira charoides* (Parker et Jones), *Textularia*

р., *Spiroplectammina carinata* (Orb.), *Saracenaria arcuata* (Orb.), *Cavulina zabori* Hantken, *C. communis* Orb., *Nodosaria bacillum* DeFrance, *N. capitata* Boll., *Cristellaria römmeri* (Reuss), *Dentalina acuta* Orb., *Lagena lineata punctata* Herron-Allen et Borland, *L. plimigeria* Woods, *Marginulina fragaria* Gümbel, *Gümbelina globulosa* (Ehrenberg), *Bolivinaoides reticulatus* (Hantken), *Gyroidina soldanii* Orb., *Cassidulina* sp., *Bulimina aksuatica* Morosova, *B. sculptilis* Cushman, *Bolivina antegressa* Subb., *Pleurostomella subnodosa* (Reuss), *Globigerina triloculinoides* (Plummer), *G. officinalis* Subb., *G. inflata* Orb., *G. corpulenta* Subb., *G. bulloider* Orb. var. *bulloides* Subb., *G. bulloides* Orb. var. *compacta* Subb., *Globigerinoides conglobatus* Brady, *G. rubriformis* Subb., *Anomalina acuta* Plummer, *A. grosserugosa* Gümbel, *A. velascoensis* Cushman, *Cibicides ungerianus* (Orb.), *C. pygmeus* (Hantken), иглы морских ежей, остракоды, рыбы остатки (определения Н. Н. Бороженко). Видимая мощность белоглинской свиты около 25,0 м.

После значительного необнаженного участка в правом берегу наблюдаются выходы шоколадных известковистых глин майкопской серии.

Таким образом, разрез эоцена р. Губс характеризуется наличием перерывов, небольшими мощностями и развитием в низах среднего эоцена нуммулитовых фаций. Это находит свое объяснение, если учесть, что р. Губс дренирует восточную часть Адыгейского поднятия, которое в эоцене разделяло Азово-Кубанский и Восточно-Кубанский прогибы.

Краснодарский филиал
Всесоюзного нефтегазового
научно-исследовательского института

Поступило
12 II 1958

М. Ф. ДЗВЕЛАЯ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПАЛЕОЦЕНОВЫХ СЛОЯХ АДЖАРО-ИМЕРЕТИНСКОГО ХРЕБТА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 19 II 1958)

Всю южную окраину Западной Грузии занимает сложная система складчатых гор, известных под названием Аджаро-Имеретинского хребта. Составляя западную часть обширного Южно-Грузинского нагорья, названный хребет протягивается почти в широтном направлении, начинаясь на западе от берегов Черного моря и упираясь на востоке в Дзирульский массив (Сурамский хребет), служащий водоразделом бассейнов рек, текущих в Черное и Каспийское моря. При протяжении до 220 км Аджаро-Имеретинский хребет достигает значительной высоты (абсолютные отметки местами до 2500 м), превышая границу распространения лесов и поднимаясь в зону альпийских лугов.

Для выяснения геологической истории Аджаро-Имеретинского хребта весьма важно уточнение возраста широко распространенной в его пределах туфогенной толщи, мощность которой достигает 2000 м. В стратиграфическом разрезе, составленном Б. Ф. Меффертом^(11, 13), возраст упомянутой толщи датируется как палеоцен, что подтверждается и работами последующих годов^(4, 5, 7, 14).

Однако некоторые геологи почему-то относят эту толщу к нижнему и среднему эоцену. С такой точкой зрения нельзя согласиться. Ей противостоят как ранее имевшиеся данные, так и материалы, собранные нами при полевых работах, проведенных в 1949—1955 гг. в пределах Аджаро-Имеретинского хребта (по поручению Грузнефти), а в 1956 г. — на всей территории Западной Грузии (по поручению Всесоюзного научно-исследовательского геологического нефтяного института).

Во избежание дальнейших разногласий мы решили в настоящей статье привести дополнительные сведения в подтверждение палеоценового возраста этого мощного геологического образования.

Наиболее полные разрезы отмеченной туфогенно-флишевой толщи были нами изучены по гребневой части хребта и по северному его склону. В последнем районе, по ущельям рр. Уканегеле, Ханисцхали, Сулорисцхали, Джихвела, Буримела, Тетригеле и др., хорошо видно, как над фаунистически охарактеризованными (*Inoceramus* sp., *Belemnitella* sp., *Echinocorys* sp. и др.) верхнемеловыми известняками согласно залегают тонкослоистые мергели, аргиллиты и туфопесчаники с пропластками известняков. В мергелистых породах этих слоев, по р. Уканегеле (Ланчхутский район), были найдены многочисленные фораминиферы, из которых М. В. Качарава определены: *Pullenia coryelli* White, *Gyroidina caucasica* Subb., *Eponides trumpii* Nuttall, *Arenobulimina presli* (Reuss.), *Bulivina plaita* Carsey, *Ammodiscus incertus* (d'Orb.) и *Glomospira charoides* (P. et J.). Этот комплекс видов, по мнению М. В. Качарава, указывает на палеоценовый возраст вмещающих пород.

В разрезе палеоцена часто встречаются разные туфогенные породы. Порода, представленная андезитовыми туфогенами, по описанию Г. С. Дзо-

ценидзе, состоит из угловатых обломков эффузивных пород и обломков совершенно свежего микротинового плагиоклаза; в небольшом количестве присутствует слегка окатанный кварц. Цемент глинистый, с небольшим количеством кальцита. Темный силикат совершенно отсутствует.

Петрографическая характеристика одного из компонентов туфогенных пород этого же разреза, по данным Т. М. Шатиришвили, следующая. Породы преимущественно представлена авгито-плагиоклазовым порфиритом, основная масса породы гялопилитовая с включением микролитов плагиоклаза и пироксена. Фенокристаллы бледно-зеленого или бесцветного пироксена и, по-видимому, плагиоклаза; последний замещен кальцитом. Много рудных минералов, беспорядочно рассеянных в породе.

В описываемом разрезе над палеоценом, имеющем мощность до 120 м, залегают нижнеэоценовые глины, мергели и туфопесчаники, содержащие характерную фауну фораминифер: *Globorotalia aragonensis* Nuttall*, *Ammodiscus incertus* (d'Orb.), *Gaudryina indentata* Cushman et Jakob., *Bulimina semicostata* Nuttall и *Globigerina triloba* Reuss.

Палеоценовые отложения, состоящие из мергелей, песчаников и туфобрекчий, мощностью до 600 м, хорошо обнажаются и в более отдаленных от Ланчутского районах, например, в междуречьи Ханисцхали и Буримела, где они непосредственно налегают на верхнемеловые белые известняки и содержат характерную микрофауну, сходную с вышеперечисленной.

К востоку, недалеко от Дзирульского массива, в окрестностях сел. Зваре-Нуниси палеоценовые слои, представленные туфобрекчиями, разными туфопесчаниками и мергелями, залегающие согласно над верхнемеловыми известняками, обладают мощностью не менее 300 м.

Сходной же фацией представлены палеоценовые слои в южных частях северного склона Аджаро-Имеретинского хребта. Наиболее полные разрезы здесь наблюдаются по рр. Ханисцхали, Кершевела, Бахвисцхали, Гобазоули, Супса и др. Здесь палеоцен, обладая мощностью до 1700 м, выражен флишеобразно чередующимися слоями глин, мергелей, песчаников, известняков, а также разными туфогенными породами, часто прорванными интрузиями тешенитов, порфиритов, габриодов и других вулканогенных пород.

В данной толще фауна пока не обнаружена. Но принимая во внимание, что на южном склоне рассматриваемого хребта в пределах северного борта Ахалцихской котловины (⁶, ¹¹) над этой толщей залегают нижнеэоценовые, охарактеризованные фауной мергели, глины и туфопесчаники, подстилающие их слои можно отнести к палеоцену. К тому же это подтверждается расположением свит в разрезе по р. Ханисцхали, где эти слои непосредственно лежат под вышеупомянутыми эоценовыми.

Учитывая имеющиеся в литературе материалы и приведенные выше данные, мы приходим к убеждению, что наличие палеоценовых отложений в пределах Аджаро-Имеретинского хребта не может вызвать возражений. Толща представлена туфогенно-мергелистой фацией и имеет общую мощность до 2000 м, в то время как палеоцен в северной части Западной Грузии (Абхазия, Мегрелия, Рача-Лечхуми), выраженный известковой фацией, не превышает 300 м.

Исходя из всего сказанного, можно заключить, что в палеоценовое время вся территория Западной Грузии была покрыта морем — вплоть до южных склонов Кавказского хребта.

Судя по характеру отложений этого бассейна, на территории его распространения господствовали неодинаковые физико-географические условия. В области нижних склонов Аджаро-Имеретинского хребта вместе с накоплениями осадочного терригенного материала отлагались и продукты подводных вулканических извержений, о чем свидетельствуют туфогенные породы, которые в настоящее время сплошь и рядом встречаются в южной части

* В пределах Северного Кавказа и Крыма эта форма характерна не для нижнего, а для среднего эоцена.

Западной Грузии. В северной части бассейна осадочный процесс протекал в более спокойных условиях; здесь в основном отлагались серые известняки с захороненными в них обломками раковин.

Благодаря интенсивной вулканической деятельности южная часть палеоценового бассейна представляла собой неблагоприятную зону для развития органической жизни. В то же время в северной и центральной частях этого бассейна, по-видимому, условия для жизни морских организмов были нормальными. В центральной части Колхидской низменности на глубинах 1949—1967 м скважинами были вскрыты датско-палеоценовые известняки, содержащие обильную микрофауну: *Cibicides pygmeus* (Hantken), *Gyroidina sparksi* White, *Gyr. soldanyi* d'Orb., *Eponides trumpyi* Nuttall., *Eponibonatus* (Reuss.), *Pulenia coryelli* White, *Bullimina inflata* Seguen, *Globigerina bulloides* d'Orb., *Glob. tuloculinoides* Plummer, *Gaudryina retusa* Cushman, *Pulvinulinella culter* (P. et. J.).

Интересно отметить, что в обеих частях бассейна — как в южной, так и северной — имели место подводные оползни и обвалы (типа *Argille Scagliose*, описанных ⁽¹⁾ в Аппенинах и Сицилии в 1956 г. Е. Бенео); они встречаются в окрестностях сс. Онджохети, Чхути, Курзу, Джгали, Чилови и др. в виде крупных обломков и массивных глыб известняков и туфогенных пород, оторванных вследствие какого-либо толчка от обрывистой береговой полосы или же от склонов подводных хребтов, когда-то существовавших, как можно полагать, в полосе Поти — Самтредиа, Вани — Свири, Очамчире — Сухуми, Курзу — Джвари и в других местах.

Поступило
24 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Бенео, Boll. d. Serv. Geol. d'Italia, 78, 1—2, 291 (1956). ² П. Д. Гамкрелидзе, Геологическое строение Аджаро-Триалетской складчатой системы, 1949.
³ Г. С. Дзоценидзе, Домиоценовый эффузивный вулканизм Грузии, 1948.
⁴ М. Ф. Дзвелая, Соц. хоз. Грузии, № 6 (1939) (на груз. яз.).
⁵ М. Ф. Дзвелая, Сов. геол., № 1 (1941). ⁶ М. Ф. Дзвелая, Сов. нефт. техн., № 6 (1956). ⁷ М. Ф. Дзвелая, Брдзолидроша, №№ 41 и 42 (1956) (на груз. яз.).
⁸ М. Ф. Дзвелая, Соц. шрома, № 9 (1956) (на груз. яз.). ⁹ С. С. Кузнецов, Аджаро-Триалетская складчатая система, Изд. АН СССР, 1937. ¹⁰ К. С. Маслов, И. А. Коробков, ДАН, 15, № 2 (1937). ¹¹ Б. Ф. Мефферт, Тр. Всесоюз. геол. разв. объедин., в. 180 (1932). ¹² Б. Ф. Мефферт, там же, в. 349 (1934). ¹³ Б. Ф. Мефферт, там же, в. 304 (1933). ¹⁴ А. В. Ульянов, Геологическая история Западной Грузии в третичное время, Изд. АН СССР, 1954.

И. Ю. ЛАПКИН и Л. С. ТЕМИН

О РОЛИ УКРАИНСКОГО МАССИВА В ФОРМИРОВАНИИ ПАЛЕОЗОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ ЮГА ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 17 II 1958)

Главным элементом в тектоническом плане юга Русской платформы выступает Украинский кристаллический массив. А. П. Карпинский ⁽⁴⁾, а в особенности В. Ласкарев ⁽⁷⁾ неоднократно останавливались на выяснении структуры этого элемента, поскольку с «ним тесно связано правильное понимание геологической истории юга России» ⁽⁷⁾.

Взгляды исследователей на природу Украинского массива различны. Согласно А. Д. Архангельскому ⁽¹⁾, этот массив является одним из наиболее устойчивых докембрийских участков Русской платформы. М. М. Тетяев ⁽¹¹⁾ и его последователи считают, что массив представляет собой ядро крупного герцинского антиклинория. Н. С. Шатский ⁽¹³⁾ только самую восточную (Приазовскую) часть массива рассматривает как участок, переработанный герцинской складчатостью, причем этот участок, по его мнению, вместе с примыкающим к нему Донбассом составляет основание предгорной впадины, приподнятое в мезо-кайнозой.

До недавнего времени не ясны были вопросы, связанные с продолжением на восток Украинского массива и сопряженного с ним Донецкого кряжа, а следовательно, геотектонические условия их формирования. Пробуренные в районе Ростова-на-Дону скважины на небольших глубинах (Ростов 525 м, Каяла, в 30 км к югу от него, 625 м) непосредственно под меловыми отложениями вскрыли кристаллический фундамент, сложенный гранито-гнейсами в кровле с корой выветривания. В 65 км к юго-западу от ст. Каяла, Новоминская опорная скважина на глубине около 2400 м уже вошла в дислоцированные сланцы палеозоя. Таким образом, в Ростовском районе установлено восточное продолжение Украинского кристаллического массива, которое геофизическими методами прослежено вплоть до Сальска. Этот Приазовско-Сальский выступ докембрийского фундамента, со следами герцинской магматической деятельности ^(1, 2, 6) ограничен на севере складками обнаженного Донецкого кряжа и его подземного продолжения, на востоке и юге — дислоцированным комплексом палеозойских пород, являющихся основанием мезокайнозойского платформенного покрова Северного Кавказа (рис. 1). Отмеченные складчатые структуры палеозоя Донбасса и Северного Кавказа входят в состав единой Донецко-Северокавказской герцинской области ⁽⁵⁾.

Вскрытые недавно в пределах Степного Крыма Новоселовскими и Зуйскими скважинами дислоцированные и метаморфизованные породы верхнего палеозоя (предположительно каменноугольного возраста), должно быть, являются промежуточным звеном, связывающим Донецко-Северокавказскую область герцинской складчатости с герцинидами Добруджи.

Обнаженные в пределах Добруджи герцинские складки в запад-северо-западном направлении, как известно, скрываются под мощным покровом более молодых образований Предкарпатского прогиба и снова появляются, обогнув западный склон Украинского массива, уже в области Келецко-Сандомирского кряжа (Свентокшишские горы) ⁽³⁾.

В настоящее время, благодаря материалам глубокого бурения, границы Украинского кристаллического массива и его склонов намечаются с достаточной определенностью (рис. 1).

Южный склон обнаружен на западе, вблизи Одессы (Мирное) и в Каушанах, где докембрийские отложения вскрыты соответственно на глубинах 1611 и 1400 м, под полого залегающими породами нижнего палеозоя, которые прослеживаются далее на запад, вплоть до устья Днестра (8). На востоке склон массива фиксируется отдельными скважинами под мезозойскими

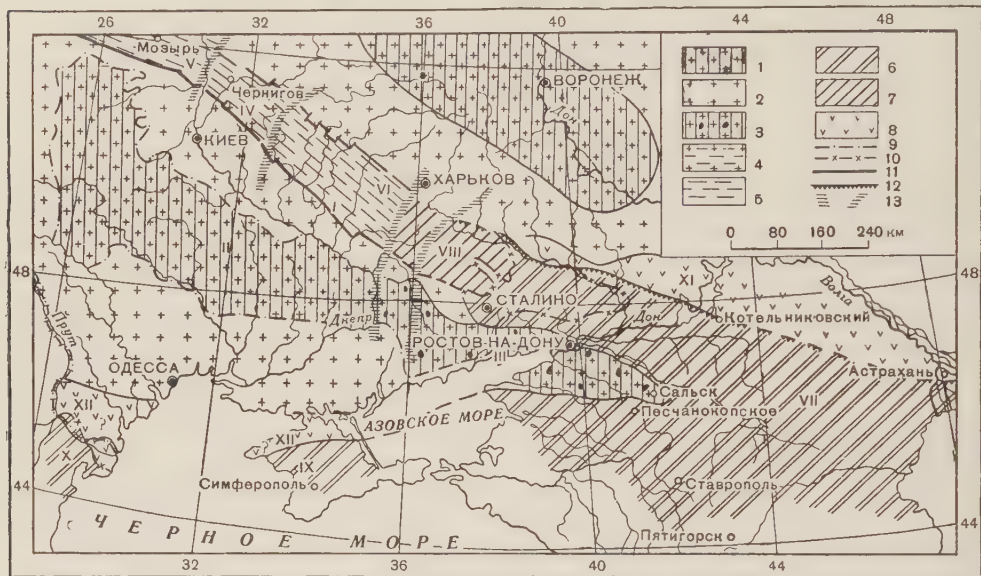


Рис. 1. Тектоническая схема юга Русской платформы. 1 — докембрийские кристаллические массивы, 2 — склоны тех же массивов, 3 — докембрийский кристаллический массив со следами герцинских интрузий (срединный массив), 4 — подземный выступ докембрийского фундамента в палеозое, 5 — грабены, 6 — область герцинской складчатости, 7 — область погружения периферических складок герцинид, 8 — передовые прогибы герцинид, 9 — контуры обнаженных частей кристаллических массивов, 10 — контуры обнаженных частей герцинид, 11 — региональные разломы, 12 — северная граница региональных надвигов Донецко-Северокавказских герцинид, 13 — зоны поперечных разломов в кристаллическом фундаменте. I — Воронежский массив, II — Украинский массив, III — Приазовско-Сальский срединный массив (восточная часть Украинского массива), IV — Черниговский выступ, V — Припятский грабен, VI — Днепровско-Донецкий грабен, VII — Донецко-Северокавказские герциниды, VIII — Северо-западное погружение Донбасса, IX — дислоцированный палеозой Степного Крыма, X — дислоцированный палеозой Добруджи, XI — Преддонецкий прогиб, XII — предполагаемые прогибы герцинид Степного Крыма и Добруджи

осадками Приазовья. Северный склон Украинского массива также четко устанавливается — он граничит с южной зоной краевых разломов Днепровско-Донецкой впадины. Такая же зона разломов намечается и на севере впадины, вдоль южного склона Воронежского массива (12). Эти краевые разломы имеют древнее (девонское?) заложение. Наличие их позволяет рассматривать Днепровско-Донецкую впадину как грабен, расположенный между названными массивами (6). Днепровско-Донецкая впадина на западе замыкается Черниговским подземным выступом пород докембрийского кристаллического основания. Западнее этого выступа находится несколько отличная по своему строению от Днепровско-Донецкой впадины — Припятская впадина.

Обращает на себя внимание то, что простираение впадин совпадает с конфигурацией склонов Украинского массива и, по-видимому, им и обусловлено.

На юго-восточном продолжении Днепровско-Донецкой впадины в течение почти всего карбона, начиная с верхнего визе (^{1,10}), происходило интенсивное прогибание Донецкой геосинклинали, заложенной на платформенной основе. Эта геосинклиналь может рассматриваться как дальнейшее расширение в западном направлении Северокавказской геосинклинали на более позднем этапе развития последней. Восточная часть Украинского массива в это время в виде платформенного клина (Приазовско-Сальского) вдавалась внутрь Донецко-Северокавказской геосинклинальной области и, тем самым, приобрела характер срединного массива.

Основная фаза тектогенеза, в результате которой Донецко-Северокавказская геосинклиналь оформилась как складчатая область, происходила с конца карбона и, по-видимому, вплоть до верхней перми. Герцинские интрузии, сопровождавшие различные этапы ее развития, проявились не только внутри палеозойских осадков самой геосинклинали, но затронули отчасти докембрийские породы юго-восточного выступа Украинского кристаллического массива — Приазовско-Сальский срединный массив.

В результате неодинакового погружения фундамента Днепровско-Донецкой впадины на западе и Донбасса на востоке в нем возникли крупные поперечные нарушения, сопровождающиеся флексурообразными перегибами и проявлениями магматизма. Они зафиксированы и в пределах Украинского массива, отделяя восточную его часть со следами герцинских интрузий от западной, в которой последние отсутствуют. Эти же нарушения прослежены и к северу, вплоть до Воронежского массива.

Во время поднятия Донецко-Северокавказской складчатой области к северу от нее формируется прогиб (Преддонецкий) за счет опускания прилегающих частей Русской платформы. Этот процесс сопровождается надвиганием, местами и опрокидыванием передовых складок самого складчатого сооружения на примыкающий к нему прогиб (^{5, 6}).

В пределах западной окраины Донбасса происходит затухание складок, смена линейной складчатости прерывистой и формирование периферических впадин, что свидетельствует о переходе геосинклинальной области в платформенную.

Одновременно с затуханием складчатости сопровождающий ее передовой прогиб также теряет свои характерные особенности. Преддонецкий прогиб осложняется поперечным поднятием между Миллеровским выступом и Лисичанским куполом. В пределах выступа наблюдается размыв значительных комплексов осадочных образований. Как известно, поперечные поднятия устанавливаются и в других аналогичных (передовых) прогибах.

Севернее герцинских складок Степного Крыма и Добруджи, по-видимому, также возникла область передового прогиба, располагавшаяся между ними и южным склоном Украинского кристаллического массива. В этой области установлено (⁸) мощное развитие юрских и меловых отложений; на западе, в районе Болграда, скважина глубиной 2200 м не вышла из отложений средней юры, а на востоке глубокие скважины Тархангутская (2500 м) и Джанкойская (2450 м) были остановлены в толще верхнего мела (первая в сеномане, а вторая в туроне). Это указывает на наличие к северу от складчатых герциний Крыма и Добруджи глубокого Преддобруджинско-Тархангутского мезозойского прогиба, который формировался, должно быть, на основе более древнего прогиба, унаследовав его тенденцию к опусканию. Продолжения этого прогиба не установлены. Возможно, что в восточном направлении он вообще выклинивается. В таком случае сочленение герциний Донецко-Северокавказской складчатой области с Приазовско-Сальским клином кристаллических пород докембрия, являющимся здесь срединным массивом, происходит по разломам (типа структурных швов?).

В свете изложенного выясняется роль Украинского кристаллического массива как устойчивого элемента верхнего палеозоя, предопределившего основные черты развития герцинской структуры южных частей Русской платформы.

Вслед за А. П. Карпинским ⁽⁴⁾ А. Д. Архангельский ⁽¹⁾, Д. Н. Соболев ⁽¹⁰⁾ и др. связывали герцинские дислокации Средней Азии и Урала с Западной Европой (Келецко-Сандомирский кряж) вдоль полосы, ограниченной «линиями Карпинского», куда входит наряду с Донецким кряжем и Днепровско-Донецкая впадина.

Имеющийся в настоящее время материал показывает, что верхнепалеозойская геосинклиналь вдавалась внутрь Русской платформы лишь своим северо-западным (Донецким) ответвлением. Развитие же Донецко-Северско-Кавказской геосинклинали на западе в целом определялось относительно устойчивым положением Украинского кристаллического массива, к югу западу от которого имело место формирование геосинклинального прогиба, впоследствии герцинской складчатой области.

Таким образом, связь между герцинидами Средней Азии, а также и Урала с Западной Европой намечается не в направлении «линий Карпинского», а значительно южнее, в обход Украинского массива через верхнепалеозойские складки Северного Кавказа, Крыма и Добруджи *.

В строении эпигерцинских платформ Северного Кавказа (совместно восточным продолжением Донбасса), а также Закаспия и Западной Сибири ⁽⁹⁾ можно отметить некоторые общие черты. Для них характерно наличие верхнепалеозойского складчатого основания, несогласно перекрытого мезокайнозойским чехлом. Тем самым выявляется определенное тектоническое единство герцинского обрамления Русской платформы с востока и юго-востока. Это обрамление состоит из герцинских складчатых сооружений погребенных на обширных пространствах Северного Кавказа и Западной Сибири и выступающих в пределах Донбасса и Урала, которые с Русской платформой сочленяются посредством узкой краевой зоны Преддонецко-Предуральского прогиба.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природного газа

Поступило
17 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Геологическое строение и геологическая история СССР, **1**, 1947. ² А. А. Богданов, В. В. Обручев, В. М. Пущаровский и И. Ф. Трусова, Мат. позн. геол. строения СССР, нов. сер., в. 9(13), 31 (1947). ³ И. В. Выходской, Геол. нефт., № 1, 45 (1957). ⁴ А. П. Карпинский, Очерки геологического прошлого Европейской России, Изд. АН СССР, 1947, стр. 148. ⁵ А. В. Копелькович, И. Ю. Лапкин, Л. С. Темин, ДАН, **105**, № 3, 537 (1955). ⁶ И. Ю. Лапкин, Б. П. Стерлин, Очерки по геологии СССР, Л., **2**, 1957, стр. 266. ⁷ В. Лавкарев, Изв. Геол. Ком., **24**, 235 (1905). ⁸ М. В. Муратов, Сов. геол., сборн. 48, 36 (1955). ⁹ И. Н. Ростовцев, Очерки по геологии СССР, **1**, Л., 1956, стр. 107. ¹⁰ Д. Н. Соболев, О закономерностях геологического строения и распределения нефтяных богатств Амадоийского (Большого Донецкого) бассейна и о линиях Карпинского, 1938. ¹¹ М. М. Тетяев, Изв. Укр. отд. геол. ком., № 9, 99 (1926). ¹² М. В. Чирвинская, Тр. Инст. геол. наук. АН УССР, сер. геофиз., в. 1, 21 (1956). ¹³ Н. С. Шатский, Бюлл. МОИП, отд. геол., № 4, 326 (1937). ¹⁴ Н. С. Шатский и др., Тектоническая карта СССР, 1 : 5 000 000, 1957. ¹⁵ А. З. Широков, П. Г. Нестеренко, Изв. Днепропетровск. Горн. инст., **21**, 5 (1952).

* Этим самым не исключается возможность вскрытия среди них каледонид, в значительной мере переработанных.

Л. П. ПИРОЖНИКОВ

ВЕРХНИЙ ТРИАС О. ЗЕМЛЯ ВИЛЬЧЕКА

(АРХИПЕЛАГ ЗЕМЛЯ ФРАНЦА-ИОСИФА)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 26 II 1958)

Отложения триаса на островах Советской Арктики, за исключением Новосибирских островов ⁽²⁾ и о. Врангеля ⁽³⁾, до сих пор были неизвестны. В пределах зарубежной Арктики триас известен на Медвеьем острове, Шпицбергене ^(4,7) и в Гренландии ^(8,9).

Наиболее древними отложениями на Земле Франца-Иосифа в течение долгого времени считались морские породы байоса (а по современным воззрениям, аалена*), установленные Ф. Нансеном ⁽⁵⁾ на мысе Флора острова Нортбрук.

В последнее время В. Д. Дибнер ⁽¹⁾ отнес к рэтлейасу широко распространенную на архипелаге толщу, состоящую из чередующихся между собой песчанников, алевролитов и песков мощностью 300 м.

Фаунистически охарактеризованные триасовые отложения на Земле Франца-Иосифа нами были установлены при проведении геологической съемки в 1957 г. Они обнажаются в юго-западной части мыса Ганза на о. Земля Вильчека, где имеется следующий разрез (снизу вверх от уреза моря) (см. рис. 1):

а. Известняки алевролитистые серые, мягкие, с обильными трещинками, выполненными маломощными (1—2 мм) прожилками молочно-белого кальцита. В известняках обильная деформированная фауна аммонитов и пелиципод *Anasirenites* cf. *briseis* Mojs., *A.* cf. *punctatus* Mojs., *Germanonautilus* sp. ind., *Palaeo-zeilo* cf. *tobieseni* Böhm., *Halobia zitteli* Lindstr., *Nucula* cf. *strigillata* Goldf., *Cyrtopleurites* (?) sp. ind., а также редкие мелкие ближе неопределимые гастроподы Видимая мощность 1,0 м.

б. Алевролиты глинистые с редкими зернами пирита, темно-серые оскольчатые тонкоплитчатые. В алевролитах встречена обильная фауна пелиципод *Halobia* cf. *zitteli* Lindstr. и *Halobia* sp. ind. и редкие очень плохой сохранности фрагменты ракообразных. В этой толще встречаются конкреции серовато-коричневых известняков размером 6,0 × 10,0 см, редко 10,0 × 15,0 см. В конкрециях находятся пелициподы *Halobia* cf. *ustriaca* Mojs., *H.* *superba* Mojs. Мощность 4,0 м.

в. Известняк алевролитистый серовато-коричневого цвета с редкими включениями мелких кристаллов пирита. В кровле и почве этого прослоя обиль-

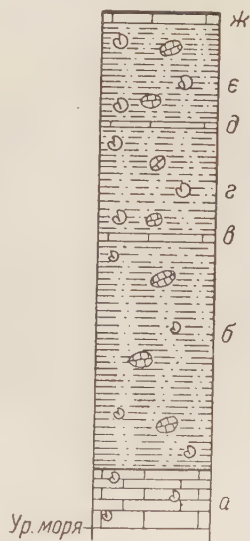


Рис. 1. Разрез отложений карнийского яруса на о. Земля Вильчека. Масштаб 1 : 100. Объяснение в тексте

* Байосский возраст этих пород был установлен Ю. Помпецким ⁽⁶⁾ на основании содержащейся в них фауны аммонитов, пелиципод и брахиопод. По устному сообщению проф. В. И. Бодылевского, фауна из отмеченной толщи с мыса Флора указывает на ее эленский возраст.

ная фауна пелеципод *Halobia zitteli* Lindstr., *Halobia* sp. ind. и *Trigonodus* (?) sp. ind. Мощность 0,12 м

г. Алевролиты глинистые темно-серые оскольчатые тонкоплитчатые с обильной фауной пелеципод *Halobia* ex gr. *zitteli* Lindstr. и редкими конкрециями серовато-коричневых известняков размером $8,0 \times 12,0$ см. Мощность 1,82 м

д. Известняки алевроитистые серовато-коричневые с редкими *Anasirenites* sp. и *Halobia* cf. *zitteli* Lindstr. в них и с обильными *Sirenites aff. senticosus* Dittm., *Anasirenites* sp., *Halobia* cf. *zitteli* Lindstr., *Pecten* ex gr. *hiemalis* Teller, *Trigonodus* cf. *serianus* Par. в их кровле Мощность 0,06 м

е. Алевролиты глинистые темно-серые мелкооскольчатые тонкоплитчатые с включением черного органического вещества и с обильной фауной пелеципод *Halobia* cf. *zitteli* Lindstr. и *Trigonodus* cf. *serianus* Par. В этих алевролитах находятся редкие конкреции серовато-коричневых известняков, на поверхностях которых находятся в большом количестве створки *Halobia zitteli* Lindstr. Мощность 1,88 м

ж. Глинистые алевролиты с сильно брекчированными конкрециями серовато-коричневых известняков. Нередко конкреции вжаты друг в друга. В конкрециях находится обильная деформированная фауна аммонитов и пелеципод *Anasirenites* cf. *abeli* Mojs., *Sirenites senticosus* (Dittm.) и *Trigonodus* ex gr. *serianus* Par., а в алевролитах — только пелециподы *Trigonodus* ex gr. *serianus* Par. и *Pleurophorus* (?) sp. . . . Видимая мощность 0,12 м

По заключению Ю. Н. Попова, определявшего фауну из описанной толщи, она характерна для отложений карнийского яруса. Таким образом, в архипелаге Земля Франца-Иосифа достоверно устанавливаются морские отложения верхнего триаса, представленные на м. Ганза (о. Земля Вильгельма) карнийским ярусом. Азимут падения пород карнийского яруса на мыс Ганза составляет ЮВ $140-150^\circ$, $\angle 17-20^\circ$. Видимая мощность их 9,0 м

На породах карнийского яруса лежит немая толща*, состоящая из алевролитов, глинистых черных листоватых мелкооскольчатых, в верхней четверти разреза чередующихся с алевролитами кварцевослюдистыми, светло-коричневыми и светло-серыми, тонкоплитчатыми; с песчаниками мелкозернистыми кварцевыми с карбонатным цементом, тонкоплитчатыми, серыми с чешуйками мусковита на плоскостях напластования и маломощными прослоями (2—5 см) желтых тонкозернистых кварцевых песков.

Мощность этой толщи 60—70 м. Элементы ее залегания те же, что и ниже лежащих отложений карнийского яруса, т. е. азимут падения ЮВ $140-150^\circ$, $\angle 17-20^\circ$.

Эту толщу впредь до более детальных исследований можно условно относить к норийскому ярусу.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики
г. Ленинград

Поступило
19 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Дибнер, Тр. научно-иссл. инст. геол. Арктики, **81**, 13 (1957). ² М. Ф. Лобанов, там же, **81**, 489 (1957). ³ М. Ф. Лобанов, там же, **81**, 511 (1957). ⁴ H. F. Rebol, Skriften om Svalbard og Ishavel, Oslo, **77** (1939). ⁵ F. Nansen, Norveg. Polar. Exped. 1893—1896, Sci. Res., **1** (1900). ⁶ I. Pomorskij, ibid. ⁷ L. Späth, Geol. Mag., **58** (1921). ⁸ L. Späth, Geol. Mag., **64** (1927). ⁹ H. Stauber, Medd. om Grönland, **132**, 1 (1942).

* Контакт между отложениями карнийского яруса и вышележащими породами нами не наблюдался из-за того, что он прикрыт снежником.

И. А. ШАМРАЙ и В. И. СОРОЧИНСКАЯ

МИНЕРАЛОГИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРЧЕНСКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ ТЕМНО-ЗЕЛЕННЫХ РУД

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 I 1958)

Среди железных руд Керченского полуострова наиболее развита темно-зеленая закисно-окисная их разновидность. Два других типа руд — коричневая и икряная руды — развиты значительно слабее и, по существу, являются вторичными, образовавшимися в результате гипергенного изменения закисно-окисных темно-зеленых руд.

Закисно-окисные руды исследованы очень слабо, так как они скрыты обычно под значительной мощностью надрудных отложений и мало доступны для наблюдений. Предшествующие исследователи (^{2, 3, 5, 7, 10}) касались, главным образом, поверхностных окисных руд. Отчасти рассматривались так называемые табачные руды, являющиеся также значительно окисленной и измененной разновидностью закисно-окисных руд. Лишь в последнее время свежие темно-зеленые закисно-окисные руды были вскрыты на территории Камыш-Бурунской мульды небольшим разведочным карьером и многочисленными скважинами и оказались доступными для их непосредственного изучения.

В свежем состоянии неизменная закисно-окисная руда имеет темную, почти черную окраску с зеленоватым оттенком. На воздухе эта руда быстро окисляется и приобретает сначала интенсивную травянисто-зеленую окраску, а затем становится зеленовато-бурой и, наконец, бурой.

В составе этих руд устанавливается два основных структурно-минералогических элемента: окисно-железистые минеральные агрегаты (оолиты, бобовины и неопределенной формы сгустки) и зеленая закисно-железистая цементирующая масса. Иногда в значительном количестве присутствует терригенный материал, ракушечниковый детритус и аутигенные выделения родохрозита, олигонита, вивианита и сидерита.

Структура этих руд типично оолитовая (рис. 1). Оолиты и бобовины нередко характеризуются блестящей глянцевой поверхностью, что, по-видимому, следует связывать с возникновением «бурой стеклянной головы».

Состав вещества, слагающего оолиты и бобовины свежей темно-зеленой руды, представлен преимущественно минералами гидроокислов железа. Среди последних, как показали результаты рентгенографического, химического, микроскопического и термографического анализов, устанавливаются гидрогетит, гетит и редко лепидокрокит. Вместе с тем в составе этих же окисно-железистых стяжений присутствует, зачастую в обильных количе-

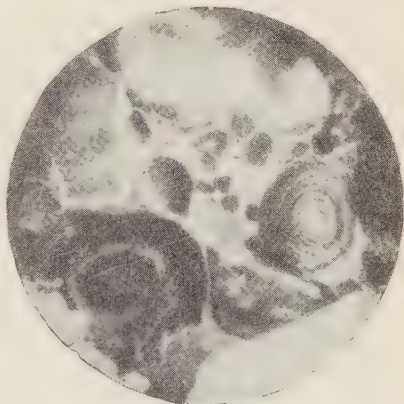


Рис. 1

ствах, нерудный материал, представленный опалом, глинистым веществом и нередко мелким терригенным кварцем. В некоторых слоях оолиты с поверхности в виде тонких каемок замещены шамозитом.

Бледно-зеленая цементирующая масса руд под микроскопом имеет глиноподобный облик. Она характеризуется достаточной прозрачностью, хотя в отдельных слоях эта масса отчасти представлена скоплениями малопрозрачных сгустков. Местами в цементе присутствует мелкозернистый терригенный материал, а также выкристаллизовавшиеся агрегаты сидерита, сферолиты родохрозита и олигонита. Показатель преломления основной цементирующей глиноподобной массы, а также отмеченных выше полупрозрачных сгустков колеблется в пределах 1,618—1,625. Оптически эта масса почти неактивна или слабо поляризует свет. В соляной кислоте она легко растворяется и дает нерастворимый остаток в виде светлого вещества опалового облика с показателем преломления 1,49—1,50.

Минералогический состав зеленой цементирующей массы керченских закисных руд устанавливается с большим трудом. Данные рентгеноструктурного анализа показывают в составе цементирующей массы наличие шамозита. В частности, несколько размытые линии, отвечающие 7,03, 2,60 и 2,46 Å и др., вполне соответствуют линиям эталонных шамозитов Шотландии и Линкольншира, а также шамозита Аятского месторождения на Урале (6).

На первый взгляд не совсем отвечает шамозиту химический состав этой цементирующей массы (табл. 1), показавший весьма пониженное содержание

Таблица 1

	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	п. п. п.	Сумма
Скважина № 593 Александровский карьер	27,87	14,10	31,22	10,82	—	0,51	23,87	99,39
	25,92	13,89	33,26	8,34	0,68	1,27	16,81	101,17

закисного железа и повышенное количество других компонентов, например, окисного железа и кремнезема. Однако пониженное содержание закисного железа следует объяснить тем, что шамозит в рассматриваемых рудах не дает чистых, отдифференцированных выделений, а равномерно пропитывает цементирующую массу или как бы растворен среди нерудного материала. По существу, цемент представляет собой, по-видимому, коллоидный твердый псевдораствор шамозита, преимущественно в кремнистой коллоидной массе. А. Г. Бетехтин (1) определяет подобные коллоидные смеси как твердые псевдорастворы. Этим же объясняется размытый диффузный характер дифракционных линий шамозита на рентгенограммах.

Повышенное содержание окисного железа должно быть отнесено за счет быстрого окисления цементирующей массы и неполного удаления мельчайших окисно-железистых оолитов при отборе ее для анализа.

Представляет значительную трудность решение вопроса о совместном нахождении в зеленых рудах окисного и закисного комплексов минералов. Первоначально, в седиментационную стадию, по-видимому, вся рудная масса характеризовалась исключительно минералами группы гидроокислов железа. Наличие частых линзовидных текстур в рудных залежах, присутствие ракушечного детритуса, многочисленные следы раздробления и раскалывания оолитов и бобовин (рис. 2), присутствие галечного материала, представленного главным образом сидеритом и окатанными обломками костей животных и пр. — свидетельствует о накоплении рудной залежи в мелководной обстановке в условиях активной деятельности моря. Последнее для гидрогетит-шамозит-сидеритовых руд, и в частности для керченского месторождения, подчеркивается Н. М. Страховым (8, 9) и другими исследователями (3, 11). Основываясь на этом, следует думать, что в подобной обстановке могли происходить процессы исключительно окислительного характера, и едва

ли в седиментационную стадию формирования руд могли в какой-то мере проявляться восстановительные реакции.

Закисно-восстановительные условия, и в начале, по-видимому, достаточно резкие, наступили уже в последующую диагенетическую стадию, после захоронения рудных масс, что обуславливалось присутствием в их составе значительных количеств органического материала. Этот, по-видимому, преимущественно морской водорослевый материал мог накапливаться в прибрежно-лагунных зонах вместе с рудными массами в результате морских волнений. Отпечатки водорослей нередко наблюдаются в свежих зеленых рудах в весьма заметных количествах. Значительную роль имел также разлагающийся фаунистический материал, остатки которого в виде ракушечного детрита в рудах встречаются нередко в достаточно обильных количествах.

Однако этот содержащийся в рудных массах резерв (запас) органического материала оказался все же недостаточным для перевода всего огромнейшего количества окисно-железистого материала в его закисное состояние. Этот резерв обеспечил восстановление с образованием шамозита лишь небольшо-

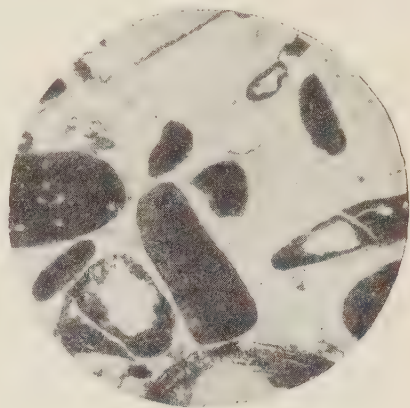


Рис. 2

й части наиболее нестойкого, легко восстанавливаемого окисного материала, каким оказались коллоидные массы окисного железа, пропитывавшие тонкий кремнисто-глинистый субстрат руд. Также с достаточной легкостью происходило образование родохрозита или олигонита и вивианита. Для восстановления оолитового материала, составленного уже достаточно окристаллизованными гидрогетитовыми, гетитовыми и лепидокрокитовыми массами, запас органического материала оказался недостаточным. По-видимому, эти минералы являются значительно более устойчивыми, чем коллоидные массы окисного железа цементирующего субстрата, на восстановление которого, в первую очередь, был израсходован весь имевшийся резерв органического материала. Однако все же главной причиной закисно-окисного характера керченских руд является недостаточность запаса органического вещества, присутствовавшего первоначально в рудных накоплениях, и высокое содержание их в составе окисного железа. Повышение содержаний первого или снижение количеств другого могли бы обусловить полное восстановление железных руд.

Касаясь седиментационной стадии формирования рудных залежей и особенно вопроса о высоких их концентрациях, следует признать, что, как установлено некоторыми авторами (^{3, 4, 11, 12}), концентрация обуславливалась, главным образом, волноприбойной деятельностью моря. Значительный фактический материал, действительно, показывает, что накопление рудных горизонтов происходило в гидродинамически активной обстановке, обусловившей перемещение и отсортировку рудного материала и его аккумуляцию в полосе мелководного побережья и, возможно, в лагунах. Решающая роль гидродинамического фактора в накоплении рудной залежи доказывается отмеченными выше текстурными особенностями руд, и особенно линзовидными проявлениями в них. В линзовидных телах концентрируется ракушечный материал, линзовидно изменяется сортировка руд — от крайне отсортированных икряных разностей до разностей, весьма обогащенных тонким цементирующим материалом. В некоторых линзах, например в основании рудной залежи, руды обогащены сидеритовым галечным материалом; в виде отдельных линз среди руд присутствуют тонкие глины, некоторые линзы обогащены песчаным материалом.

Наличие в более глубоководных киммерийских глинах (трансгрессивные серии слоев), перекрывающих рудную залежь, мелких прослоек и линзочек отсортированного оолитового материала, а также присутствие редких рассеянных оолитов в составе этих глин, указывает на то, что оолитообразование происходило на весьма широких пространствах взморья киммерийского бассейна. Эти пространства являлись ареной возникновения огромнейших, но рассеянных масс рудного оолитового материала, откуда он затем в результате гидродинамической деятельности поставлялся и концентрировался на участках мелководья, образуя линзовидные рудные залежи.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
15 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² М. И. Кантор, Тр. конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия, 1937. ³ А. У. Литвиненко, ДАН, **90**, № 6 (1953). ⁴ М. Люсьюс, Сборн. Железо-рудные месторождения мира, **2**, 1955. ⁵ С. П. Попов, Тр. геол. музея, **4**, в. 7 (1910). ⁶ Сборн. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин, 1955. ⁷ Л. О. Станкевич, ДАН, **105**, № 6 (1955). ⁸ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). ⁹ Н. М. Страхов, Тр. инст. геол. наук АН СССР, в. 73 (1947). ¹⁰ Ф. В. Чухров, Тр. Ломоносовск. инст. АН СССР, в. 10, 131 (1937). ¹¹ И. А. Шамрай, Сборн. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4, Львов, 1956. ¹² Н. Harden, Heidelberg. Beitr. z. Mineral. u. Petrogr., **2** (1951).

Е. В. БЫКОВА

О НАХОДКЕ ХИТИНОИДНЫХ ФОРАМИНИФЕР В ОТЛОЖЕНИЯХ ОРДОВИКА СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 22 II 1958)

В Пристепняковском районе Северного Казахстана широко распространены отложения карадока, в верхней части которых М. Н. Королевой⁽⁴⁾ выделены карамолинские слои. Литологически они представлены толщей сланцеватых темно-серых, иногда почти черных аргиллитов, по направлению вверх замещающихся средне- и грубозернистыми песчаниками, иногда маломощными туфокогломератами. Среди песчаников и аргиллитов имеются небольшие по мощности линзовидные прослои ракушняковых известняков с остатками криноидей, кораллов, брахиопод и трилобитов. Отсюда определены *Reuschia aperta* Kiaer, *Cybele weberi* (Kol.), *Iliaenus oviformis* Warb., *Bronteus karamolensis* Kor. nom. nns. В аргиллитах встречены граптолиты *Rectograptus almatiensis* Kell. Некоторые из указанных форм позволяют считать, что описываемые отложения по возрасту отвечают верхней части карадокского яруса. Мощность карамолинских слоев колеблется в пределах 60—100 м, подстилаются они известняками тастыкольских слоев, с которыми связаны постепенным переходом.

Темно-серые и черные аргиллиты карамолинских слоев в шлифах обычно имеют буроватый цвет, что объяснялось примесью окислов железа.

В процессе исследования выяснилось, однако, что буроватая окраска породы местами обуславливается присутствием массового количества остатков микроскопических организмов, состоящих из вещества, известного в литературе под названием хитиноидного. В большинстве случаев сохранность раковин очень плохая, и хитиноидное вещество рассеяно в породе, окрашивая ее в буроватый цвет. С целью выяснения количества органического вещества в породе, образец карамолинского аргиллита был подвергнут анализу по методу И. В. Тюрина в лаборатории Института почвоведения АН КазССР. В результате анализа установлено 1,31% органического вещества. По заключению руководителя лаборатории П. Г. Грабарова, оно является значительным, так как метод И. В. Тюрина, разработанный для современных почв, не может полностью уловить органическое вещество из древних пород.

Среди описываемых микроорганизмов наблюдаются формы, сходные с однокammerными хитиноидными фораминиферами, описанными А. Эйзенаком⁽¹⁻³⁾, но более многочисленны иные, среди которых имеются несомненные многокамерные фораминиферы, а также образования, природа которых в настоящее время неясна.

О фораминиферах с хитиноидной раковиной мало говорится в палеонтологической литературе. В некоторых новых работах по систематике фораминифер, например Ж. Сигаля⁽⁶⁾, ошибочно указывается, что хитиноидные фораминиферы в ископаемом состоянии неизвестны. Не приводятся они и в схеме развития палеозойских фораминифер Д. М. Раузер-Черноусовой и Е. А. Рейтингер⁽⁶⁾. Хотя в статьях А. Эйзенака⁽¹⁻³⁾ описана группа хитиноидных фораминифер из отложений ордовика и силура Прибалтики и выделены роды

Blastammina Eisenack 1932, *Ordovicina* Eisenack 1937, *Archaeochitinia* Eisenack, 1954. В ордовике Прибалтики, помимо указанных фораминифер, широко распространены песчаные агглютинированные формы.

Комплекс, обнаруженный в караголинских слоях карадока, характеризуется наличием только чисто хитиноидных фораминифер, отличающихся исключительно мелкими размерами (0,043—0,195 мм). Многокамерные обладают сложным и своеобразным строением раковины, сильно отличающимся от строения раковин всех известных в настоящее время современных и ископаемых фораминифер. Они выделены в качестве представителей рода *Alexandrella* gen. nov.

Форма раковин различных видов *Alexandrella* очень разнообразна, имеются как узкостреловидные, так и близкие к шарообразным. Камеры, беспорядочно расположенные, соединяются друг с другом трубчатыми сужениями, часто извилистыми и образующими вздутые участки. От камер и трубчатых сужений отходят в толщу стенки и септ иногда очень многочисленные поровые каналы.

Последние в толще стенки образуют вздутия, от которых, в свою очередь, отходят тончайшие трубочки, частично соединяющиеся с вздутыми участками соседних каналов, частично открывающиеся наружу. У некоторых видов вздутые участки поровых каналов, ближайшие к камерам, довольно крупные и по форме сходны с последними, по направлению же к поверхности стенки раковины они становятся мельче и форма их меняется. Очертания различных элементов системы пор могут быть весьма причудливы, в целом они образуют сложный лабиринт в толще хитиноидного вещества стенки раковины.

У *Alexandrella* с удлиненной раковиной лабиринт стенки имеет вид тонких четковидно расчлененных трубочек, вытянутых более или менее в одном направлении. Обособленное, общее для всей раковины, устье отсутствует. Сообщение с внешней средой происходило, по-видимому, повсей поверхности раковины через отверстия каналов лабиринта стенки. Иногда можно наблюдать короткие горлышкообразные выросты у отдельных камер, открывающиеся наружу (рис. 1 в). Хитиноидное вещество раковины непрозрачное, желтовато-бурого цвета, при увеличении 600× видно, что оно микрозернисто.

Однокамерные фораминиферы также имеют чисто хитиноидную лабиринтового строения раковину. Среди них встречаются представители родов *Ordovicina* Eisenack, *Blastammina* Eisenack и некоторые новые. А. Эйзенак, описавший указанные роды, относит к ним фораминифер, в состав стенки которых входит посторонний агглютинированный материал, а также формы с чисто хитиноидной раковиной. Он не говорит о лабиринтовом строении пор в стенке раковины, но, по-видимому, некоторые из описанных Эйзенаком форм обладали им, например, у *Ordovicina oligostoma* Eisenack, 1954, изображенной им на табл. 1, фиг. 4, хорошо видны светлые вздутые участки лабиринта причудливых очертаний с отходящими от них трубчатыми отростками. На внутренней стороне обломка *Blastammina polymorpha* Eisenack, 1932, изображенной на табл. 11, фиг. 15, видны разветвленные извилистые каналы и вздутые участки лабиринта. Наличие каналов отмечал и А. Эйзенак, считавший их следами выгрызания. Из новых форм среди однокамерных могут быть указаны удлиненные — с одним узким концом и широкоокруглым другим и с несколькими устьевыми отверстиями непосредственно в стенке раковины. Раковина этих фораминифер бледно-желтого цвета, мелколабиринтового строения. В качестве представителей нового рода, вероятно, могут быть выделены однокамерные фораминиферы сравнительно крупного размера субшаровидной, эллипсоидальной или иной формы с буровато-коричневой крупнолабиринтовой стенкой. Последние, возможно, близки фораминиферам, описанным А. Эйзенаком (¹) под названием «оболочек».

Фораминиферы, характерные черты строения которых в общих чертах

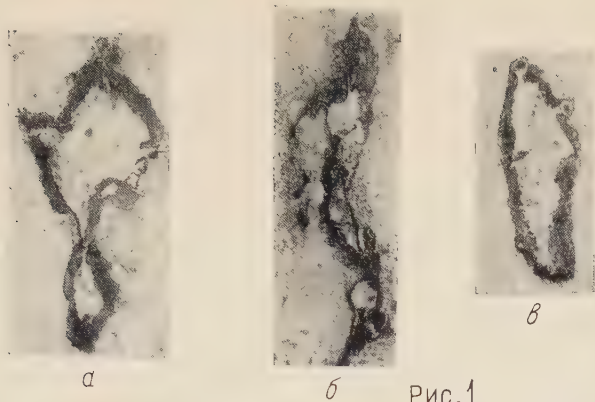


Рис.1

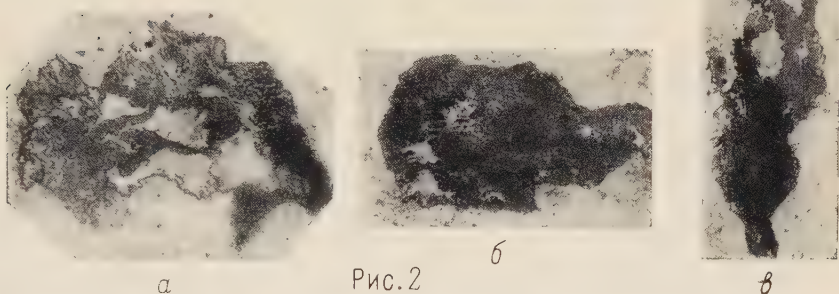


Рис.2

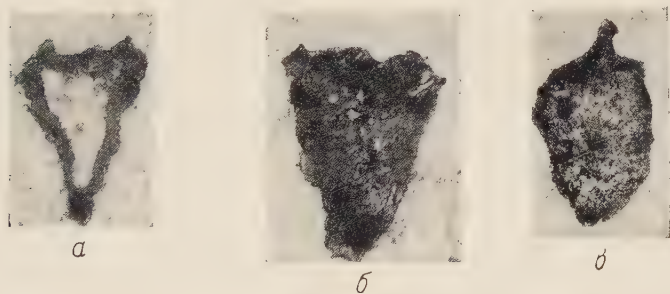


Рис.3

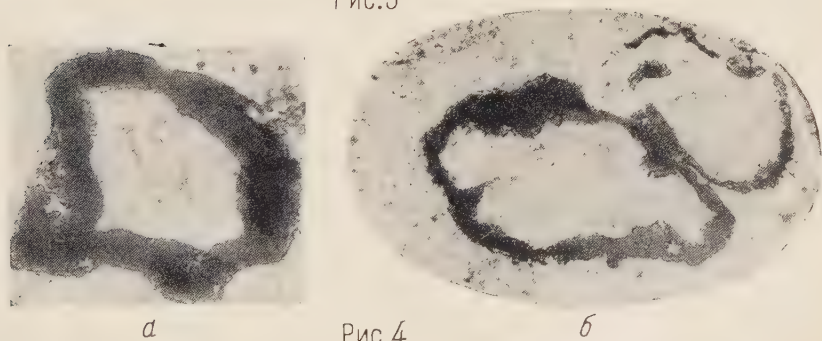


Рис.4

Рис. 1. *a, б* — характер сочленения камер у *Alexandrella*, *в* — отдельная камера с двумя устьями на концах горлышек, 330 ×

Рис. 2. Сечения некоторых видов *Alexandrella*. 330 ×
Рис. 3. *а* — сечение, *б* — внешний вид *Ordovicina* с тремя устьями, виден мелкий лабиринт стенки, *в* — то же с одним устьем. 330 ×

Рис. 4. *а* — сечение *Blastamina* с крупнолабиринтовой стенкой, *б* — то же, колония из двух особей. 330 ×

изложены в настоящем кратком очерке, не могут быть отнесены ни к одному из известных семейств. Является целесообразным выделить их в отдельное семейство, диагноз которого может быть дан уже на современной стадии изучения.

Alexandrellidae fam. nov.*

Д и а г н о з. Раковина однокамерная или многокамерная, свободная или прикрепленная. С хитиноидной лабиринтового строения стенкой. Камеры, беспорядочно расположенные, сообщаются друг с другом и с лабиринтом стенки и септ трубчатыми отростками. У форм многокамерных обособленное устье отсутствует и сообщение с внешней средой происходит через отверстия поровых канальцев лабиринта стенки. У однокамерных могут быть устья, иногда на концах горлышек. Некоторые однокамерные образуют колонии.

К этому семейству относятся роды: *Alexandrella* gen. nov., частично *Ordovicina* Eisenack, 1937, частично *Blastamina* Eisenack, 1932 и другие новые формы.

Могут быть отмечены некоторые черты примитивности строения раковин у представителей описываемого семейства. О примитивности *Blastamina* писал также и А. Эйзенак (¹). Он находил ее в сильной изменчивости формы этих фораминифер и простоте образования колонии. Иногда наблюдаются две-три особи, лежащие рядом и разделенные общей стенкой. У *Alexandrella*, несмотря на всю сложность их строения, также имеются черты примитивности. К таковым, мне кажется, относятся следующие: беспорядочное расположение камер; сильная изменчивость формы камер и вздутых участков поровых канальцев лабиринта стенки — у одной и той же особи форма их в разных частях раковины различна; у сложного многокамерного организма отсутствует обособленное, общее для всей раковины устье, и в то же время отдельные камеры иногда имеют устья на концах горлышковидных выростов, проходящих в толще стенки и открывающихся наружу.

Институт геологических наук
Академии наук КазССР

Поступило
5 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Eisenack, Paläontol. Zs., **14**, 263 (1932). ² A. Eisenack, Paleontol. Zs., **19**, 217 (1937). ³ A. Eisenack, Senckenbergiana, **35**, № 1/2, 51 (1954). ⁴ М. Н. Королева, Диссертация, Институт геологических наук АН КазССР, 1955. ⁵ Д. М. Раузер-Черноусова, Е. А. Рейтлингер, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1957). ⁶ Ж. Сигаль, Отряд фораминиферы, 1955.

* Описание родов и видов семейства публикуется в изданиях Академии наук КазССР.

Е. В. ЗЫБИНА

ЦИТОЛОГИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ НАД КЛЕТКАМИ МЕТРИАЛЬНОЙ ЖЕЛЕЗЫ КРЫСЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 II 1958)

При внедрении зародыша в стенку матки, в месте имплантации развивается децидуальная реакция, характеризующаяся рядом признаков: появляется отек в строме, происходит васкуляризация этой области, пролиферация и гипертрофия соединительно-тканых клеток, миграция лейкоцитов к зародышу.

Характерным для децидуальной реакции можно считать, по нашему мнению, и дифференцировку в эндометрии и миометрии своеобразных клеточных элементов, известных под названием клеток метриальной железы (1-9). Они сохраняются в маточной стенке после родов и присутствуют во время лактации животного (2, 3, 8). Ансел и Буэн (1), впервые описавшие эти клетки, полагали, что они могут вырабатывать гормоны, ответственные за развитие молочных желез. В более поздних работах некоторые авторы (7, 8) высказывали предположение, что клетки метриальной железы, запасаящие гликоген, по-видимому, снабжают зародыш питанием, другие же считали (4, 6), что они фагоцитируют остатки плаценты после родов.

Нами проводилось цитологическое изучение клеток метриальной железы на ранних (до 10 дня) стадиях развития зародыша белой крысы, а также при образовании искусственных децидуом, образовавшихся в результате прошивания шелковой нитью «пустого» (т. е. без зародышей) рога матки беременной крысы. Децидуомы и утолщения матки с зародышами вырезались и фиксировались жидкостью Карнуа и смесью Максимова. Серийные срезы окрашивались гематоксилином Бёмера с эозином, азур II-эозином, метиловым зеленым — пиронином по Унна. Часть препаратов была обработана по Фельгену. Для выявления аппарата Гольджи использовался метод осмирования по Колачеву — Насонову.

Клетки метриальной железы обособляются на седьмые сутки развития зародыша в мезометриальной области слизистой оболочки рога матки, около имплантационной камеры. При этом многие соединительнотканые клетки втягивают свои отростки, высвобождаясь из синцитиальной связи, и округляются (рис. 1 а, б). Ядро также становится округлым, располагаясь в клетке несколько эксцентрично; ядрышко чаще всего лежит в центре увеличивающегося ядра. Цитоплазма становится более базофильной. Иногда у таких круглых клеток видны небольшие цитоплазматические выпячивания, напоминающие псевдоподии, при помощи которых, очевидно, эти клетки могут амебоидно перемещаться по межклеточным пространствам. В начале превращения соединительнотканых клеток в клетки метриальной железы мелковакуолизованный цитоплазма окрашивается довольно равномерно. По мере гипертрофии клетки с одной стороны ядра появляется скопление базофильных глыбок и нитей. Глыбки располагаются на поверхности увеличивающихся вакуол. По мере дифференцировки клетки вакуоли сливаются между собой и образуют на периферии клетки сплошную зону прозрачной цитоплазмы, которая не красится при различных способах окрашивания.

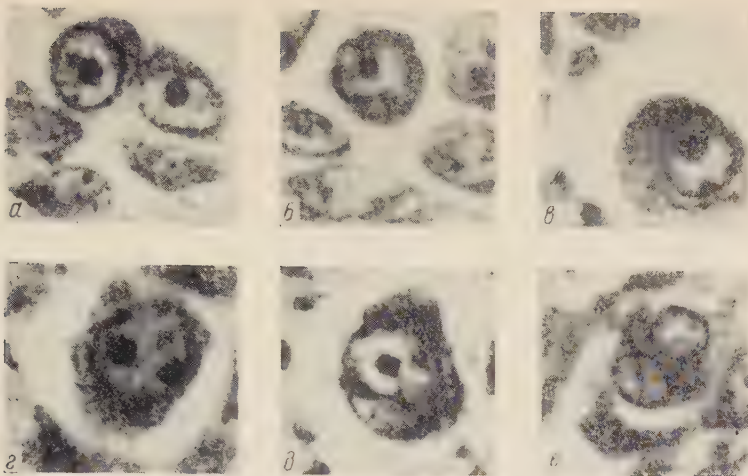


Рис. 1. Последовательные стадии превращения соединительнотканых клеток эндометрия матки в блуждающие клетки метриальной железы (на 7 сутки беременности). Азур II-эозин. Об. 90, ок. 20 \times . Объяснение в тексте

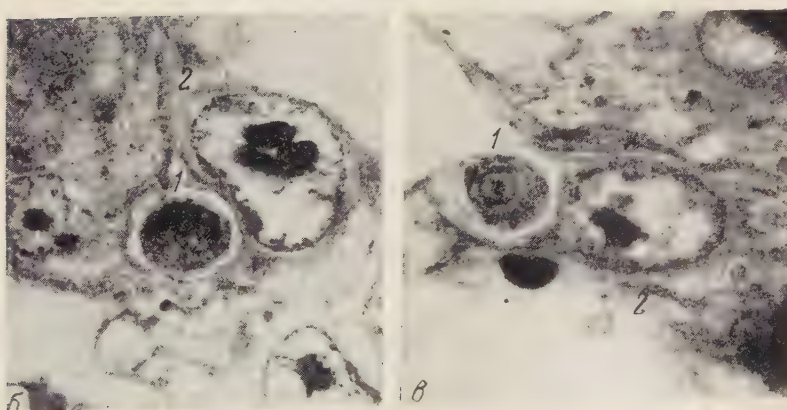
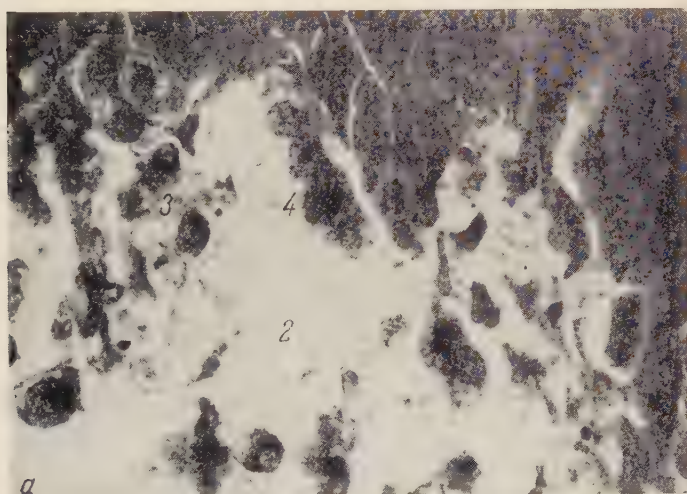


Рис. 3. а — выделение клеток метриальной железы в имплантационную полость к зародышу; 1 — децидуальная ткань, 2 — имплантационная полость, 3 — клетки метриальной железы, 4 — клетки трофобласта; азур II-эозин; об. 60, ок. 100 \times , б и в — фагоцитоз трофобластом клеток метриальной железы; 1 — клетка метриальной железы, 2 — гигантская клетка трофобласта: азур II-эозин, об. 90, ок. 10 \times

ния (рис. 2 *г*). Более отчетливо стала выделяться клеточная оболочка. Гипертрофия клеток сопровождается увеличением их ядер (рис. 1 *а—д*). Впоследствии ядро клеток делится на два либо амитотическим путем (рис. 1 *д*), либо путем митоза (рис. 2 *е*), в обоих случаях без разделения цитоплазмы, превращаясь в двуядерные клетки (рис. 1 *г*).

Наибольшего развития клетки метриальной железы достигают к девятому дню беременности. Основная масса клеток располагается в толще эндометрия (*decidua basalis*), около кровеносных сосудов, а также в миометрии. Они отличаются от рядом лежащих клеток тем, что имеют светлый перифери-

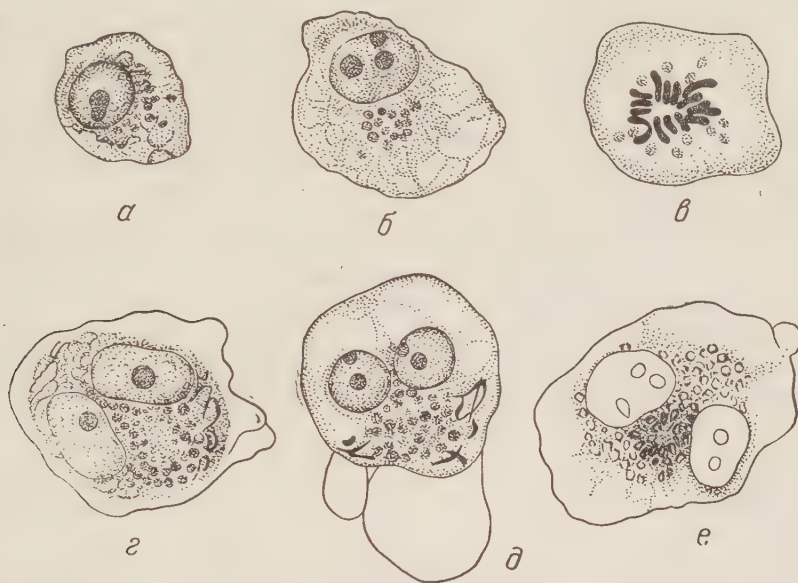


Рис. 2. Клетки метриальной железы. Накопление эозинофильной зернистости [(*а—д*). Азур-II-эозин. Аппарат Гольджи (*е*). Фиксация по Шампи, осмирование. Об. 90, ок. 10×

ческий слой и отчетливо выраженную клеточную оболочку (рис. 2 *г*). В центральной части клетки лежат два округлых ядра, между которыми располагается дворик, заполненный эозинофильной зернистостью (рис. 2 *г, д*). В одних клетках эта зернистость довольно мелкая, в других — значительно крупнее; часто в одной клетке на периферии дворика зернистость бывает крупнее, чем в центральной его части (рис. 2 *г*). Кнаружи от эозинофильной зернистости располагается зона базофильной цитоплазмы, окружающей зернистость, причем базофильное вещество образует сетевидную структуру. При окрашивании клеток метиловым зеленым по Унна видно, что мелкая пиронинофильная зернистость лежит в центре клетки, крупные гранулы и нитчатые структуры — ближе к периферии, а под клеточной оболочкой имеется тончайший розовый слой. Ядрышки красятся очень интенсивно в розовый цвет. После обработки препаратов рибонуклеазой пиронинофильная окраска в ядрышке и цитоплазме полностью исчезает.

Ядра клеток метриальной железы светлые, глыбки ДНК располагаются под ядерной оболочкой и в виде двух полулуний окружают ядрышко.

Аппарат Гольджи выявляется в центральной части клетки, в пространстве между двумя ядрами, в той же зоне, где располагаются эозинофильные включения (рис. 2 *е*). Вполне возможно, что аппарат Гольджи связан с выработкой эозинофильных гранул в клетке.

Клетки метриальной железы, иногда в виде одиночных клеток, иногда же в виде небольших скоплений, появляются в миометрии около мезометральной складки. В основном они представлены одноядерными не вполне дифференци-

рованными формами. Эта часть миометрия инфильтрирована лейкоцитами (агранулоцитами), в которых легко можно обнаружить накопление эозинофильной зернистости в плазме около ядра. Встречаются переходные формы от мелких лимфоцитов с зернистостью к более крупным одноядерным клеткам метриальной железы. Это дает нам основание полагать, что клетки метриальной железы дифференцируются не только из соединительнотканых клеток миометрия, но и из агранулоцитов. Клетки метриальной железы, находящиеся в миометрии, характеризуются своей резкой базофилией. В обособленных округлых клетках ядро располагается эксцентрично; с одной стороны ядра, прилегая к нему, появляется мелкая эозинофильная зернистость (рис. 2 а). По мере увеличения размера этих клеток становится больше и ядро; увеличивается зона с зернистостью, сами зернышки становятся крупнее (рис. 2 б). Впоследствии они превращаются в типичные двуядерные клетки метриальной железы, возникающие в результате либо амитотической перешнуровки ядра, либо деления ядра митотическим путем, в обоих случаях — без разделения цитоплазмы. Амитозы и митозы в этих клетках встречаются очень часто.

Во время митоза (рис. 2 в) эозинофильные включения, имеющиеся в клетке, сохраняются, располагаясь около хромосом в метафазе и перемещающаяся вместе с ними в анафазе. Базофильная сетчатая структура исчезает, в плазме бывает видна лишь мелкая базофильная зернистость.

Несколько иначе протекает митоз в клетках метриальной железы, лежащих в эндометрии. Плазма клетки становится совершенно прозрачной, в ней видна эозинофильная зернистость (в виде округлых капелек) и базофильные неправильной формы крупные глыбки, рассеянные по всей плазме. Короткие хромосомы располагаются в метафазной пластинке компактно, иногда в виде кольца.

Как исключение встречаются очень крупные четырехядерные клетки метриальной железы.

Высвободившиеся из синцитиальной связи клетки метриальной железы способны мигрировать по межклеточным пространствам. Они выходят в просвет кровеносных сосудов, а по сосудам, вероятно с током крови, — к зародышу. Клетки метриальной железы массой выселяются в полость имплантационной камеры навстречу растущему в децидуальную ткань трофобласту зародыша (рис. 3 а).

При нахождении клеток метриальной железы в просвете сосуда нередко к оболочке этих клеток прилипают эритроциты. В плазме некоторых клеток можно видеть эозинофильные частицы, по величине равные эритроциту, а подчас базофильные гомогенные глыбки, напоминающие пикнотического характера ядра. Можно полагать, что это захваченные клеткой частицы.

Как уже отмечалось, клетки метриальной железы выселяются из децидуальной ткани (*decidua basalis*) и из кровеносных сосудов и мигрируют к эктоплацентарному конусу зародыша, в то время как трофобласт движется им навстречу. Достигнув эктоплацентарного конуса, клетки метриальной железы проникают внутрь его по полостям, которые имеются между рыхло лежащими клетками трофобласта. Иногда они встречаются там в большом количестве. Нередко отдельные клетки метриальной железы плотно окружаются со всех сторон трофобластом или захватываются гигантскими клетками трофобласта (рис. 3 б). Отмечены случаи дегенерации таких фагоцитированных клеток.

Около зародыша скопляется много клеток метриальной железы, среди них встречаются и вполне дифференцированные, и еще юные формы.

Наши наблюдения подтверждают данные Селье и Мак Кеуна⁽⁸⁾ о том, что клетки метриальной железы развиваются и в искусственно образованной децидуоме. Местоположение и количество их примерно таково же, как и в нормальных условиях, но в децидуоме десятого дня беременности величина клеток метриальной железы и количество их несколько больше, чем в том случае, когда в матке развивается зародыш.

Как известно из литературы (³⁻⁵), клетки метриальной железы способны запасать гликоген. Таким образом, клетки, нагруженные гликогеном, активно выселяются из эндометрия к зародышу, атрофобласт последнего захватывает такие клетки и использует их для своего питания.

Двухядерность клеток метриальной железы, а следовательно, увеличение общей ядерной поверхности, может быть обусловлено усилением обменных процессов в клетке, связанных, быть может, с выработкой эозинофильной зернистости. Наличие в клетке двух сравнительно небольших ядер может также рассматриваться как приспособление для прохождения клетки по узким межклеточным пространствам. Клетки метриальной железы иногда (на восьмые сутки) проходят через эпителиальный слой, раздвигая клетки пласта и выходя в полость имплантационной камеры.

Нам кажется, что следует обратить особое внимание на обособление периферического слоя прозрачной цитоплазмы, образующего подчас в клетках метриальной железы множество пузыревидных выступов (рис. 2 а). Значение таких пузыревидных образований пока неизвестно. Однако, такие же пузыри, окружающие клетку, мы видели иногда у гранулоцитов: у эозинофилов (в эндометрии рога матки) и у специальных лейкоцитов.

Итак, при имплантации зародыша крысы в эндометрии и миометрии матки развивается децидуальная реакция, одним из признаков которой, на наш взгляд, можно считать и дифференцировку своеобразных блуждающих клеточных элементов — клеток метриальной железы. Они возникают из соединительнотканых клеток и агранулоцитов и способны накапливать эозинофильную зернистость и гликоген. Мигрируя к зародышу, они активно доставляют ему питательный материал.

Институт цитологии
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Ancel, P. Bouin, C. R. Ass. Anat., **13**, 97 (1911). ² B. Bacer, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **68**, 3, 492 (1948). ³ B. Bacer, Anat. Rec., **100**, 4, 638 (1948). ⁴ J. Bridjman, J. Morphol., **83**, 1, 61 (1948). ⁵ J. Bridjman, J. Morphol., **83**, 2, 195 (1948). ⁶ A. Droogleever, K. A. Rod, Wetenschr. Amsterdam. Proc. Sect. Sci., **21**, 1/2 231 (1919). ⁷ P. Gerard, C. R. Soc. Biol., **93**, 457 (1925). ⁸ H. Selye, T. M. S. K. P. O. W. N., Proc. Roy. Soc., **119**, 1 (1935). ⁹ M. Orsini, Am. J. Anat., **94**, 2, 273 (1954).

Н. А. СМИТТЕН

ИСТОЧНИК ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМАФФИННЫХ КЛЕТОК БРЮШНО-АОРТАЛЬНЫХ ПАРАГАНГЛИЕВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 28 II 1958)

Природа клеток, образующих хромаффинную систему, до сего времени спорна. Общепризнанным можно считать только генетическую связь их с зачатком симпатической нервной системы. Это положение, установленное еще старыми авторами (^{3,6,7}), подтверждено в многочисленных последующих работах. Однако остается неясным, развиваются ли хромаффинные клетки из недифференцированного элемента зачатка или их источником являются уже обособленные спонгиобласты (глиальные элементы) или нейробласты (собственно нервные элементы). Результаты работ Лаврентьева (¹) и его сотрудников над другими вопросами, связанными с интероцепцией, привели его, в частности, к теоретическому выводу общего порядка о глиальном источнике хромаффинных клеток надпочечника.

Казалось бы, решенный вопрос о природе этой ткани в последних своих работах по автономной нервной системе рассматривается иначе. Источником предполагается индифферентный тип клеток, образующий нейробласты, спонгиобласты и хромаффинобласты (⁴), или симпатохромаффинный синцитий, из которого дифференцируются симпатобласты и хромаффинобласты (²).

Задача настоящей работы заключается в изучении клеточных дифференцировок симпатической нервной системы — начиная от стадий индифферентного нервного зачатка, когда еще не улавливается разница в ядерных и цитоплазматических структурах, до периода формирования выраженных глиальных, нервных и хромаффинных клеток.

Работа проводилась на зародышах крысы от 11 до 20 дня эмбрионального развития и на молодых крысках от 1 до 20 дня после рождения. Материал фиксировался: 1) формалином, сулемовыми и спиртовыми смесями с последующей окраской метиловым зеленым — пиронином по Унна, по Фельгену, с докраской светлым зеленым и серебром по Буке — Бильшовскому Лаврентьеву; 2) в смесях бихромата с формалином и бихромата с хромовой кислотой для гистохимической реакции на адреналин и в йодистокислом калии (KJO_3) на норадреналин *.

Характер дифференцирующихся клеток в узлах нервной системы изучался по следующим признакам: 1) по динамике изменений величин ядер и интенсивности окраски хроматина по Фельгену и метиловым зеленым; 2) по количеству ядрышек в процессе дифференцировки клеточных элементов (выявленных пиронином и светлым зеленым); 3) по степени изменения объема плазмы и характера цитоплазматических структур развивающихся клеток: зернистости (полученной при окраске пиронином) и нейрофибрилярного аппарата; 4) по гистохимической реакции плазмы клеток на адреналин и норадреналин.

* В статье приводятся только те гистохимические методы, которые дали лучшие результаты.

Зарисовки препаратов (окраска по Унна) выполнены рисовальным аппаратом (об. 120, ок. 20×, на уровне стола); рис. 3 *в, г* — микрофото (окраска по Фельгену), об. 8, ок. 10×.

Цитологическая дифференцировка клеток начинается не одновременно в разных узлах зачатков нервной системы. Отсюда и степень их зрелости различна на разных стадиях развития зародыша. Она связана с общим процессом гистогенеза нервной системы и миграцией клеток из нервной трубки. Степень дифференцировки падает по мере удаления от источника миграции в следующем порядке: зачатки чувствительных узлов, стволы симпатической нервной системы, брюшно-аортальные симпатические узлы.

Как известно, из брюшно-аортальных симпатических узлов формируется мозговое вещество надпочечников, представляющее собой самое крупное скопление клеток хромаффинной ткани. Правильная оценка вышеперечисленных признаков цитологической дифференцировки клеток, а отсюда и решение вопроса об источниках образования хромаффинной ткани, оказались возможными при условии изучения динамики изменений во всех этих узловых пунктах миграции, начиная с чувствительных узлов.

На 11 сутки развития зародыша крысы и в первую половину 12 суток зачатки чувствительных узлов состоят из однородных, ничем не отличающихся друг от друга клеток. В течение 12 суток намечаются первые признаки дифференцировки их на спонгио- и нейробласты. Основным признаком, по которому можно судить о расчленении клеток нервного узла на два типа, является интенсивность окраски хроматина. Часть ядер становится темнее при окраске метиловым зеленым и по Фельгену; другая остается светлой. При этом более темную окраску части из них нельзя отнести за счет более концентрированного скопления хроматина в меньших по объему ядрах. Интенсивность окраски хроматина может быть разной в ядрах одинакового размера и может быть выше в ядрах большего размера*.

Динамика дальнейших изменений темных и светлых ядер в чувствительных узлах очень демонстративна (рис. 1 *а—г*). Темные ядра, уменьшаясь в размерах, превращаются в спонгиобласты, светлые, резко увеличиваясь, — в нейробласты. Об этом свидетельствуют их топографическое расположение и вся структура клеток: нарастание объема плазмы нейробластов, появление в них нейрофибрилярного аппарата (рис. 1 *д*) и небольшое число ядрышек (1—2); убыль протоплазмы в спонгиобластах и увеличение в них количества ядрышек (3—5).

В симпатической нервной системе на 12 сутки эмбриогенеза крысы еще никаких клеточных дифференцировок отметить не удастся. Ее клетки однотипны, мелкие, с крупным круглым ядром. Хроматин равномерно распределен в ядрах. В ядре 1—2 ядрышка. Дифференцировка клеток в узлах симпатического ствола брюшной области начинается на 13 сутки эмбриогенеза крысы, а в брюшно-аортальных — в течение 15 суток развития. На рис. 2 *а* видны клетки симпатического узла: справа — ядро нейрального типа со слабо окрашенным хроматином, слева — более темное, глиальное.

Характер цитологической дифференцировки симпатической нервной системы несколько иной, чем в чувствительных узлах. Наметившаяся на 13 сутки разница в интенсивности окраски хроматина усиливается в более поздние сроки эмбриогенеза (13—17 сутки). Но величина темных ядер при этом не уменьшается с такой закономерностью, как это имеет место в чувствительных узлах. Ядра долгое время сохраняют прежнюю величину или даже увеличиваются. Только в поздние сроки эмбриогенеза (16—20 сутки) они несколько уменьшаются в размерах. Количество протоплазмы вокруг темных ядер в процессе дифференцировки убывает, число ядрышек в ядре увеличивается до 5—6 (рис. 2 *в*, нижняя клетка; рис. 2 *д* — две клетки слева). Наоборот, вокруг светлых ядер количество протоплазмы нарастает, число ядрышек не меняется. Четкая дифференцировка клеток на спонгио-

* Для подтверждения этого наблюдения требуется фотометрия ядер.

бласты (с темными ядрами) и симпатобласты (со светлыми ядрами) наступает на 17 сутки развития (рис. 2 д).

В брюшно-аортальных симпатических узлах в течение 15 суток развития зародыша происходят более сложные процессы дифференцировки и передвижение клеточных элементов. Глиальные и нейральные элементы симпатического зачатка образуются в начале 15 суток развития в области задней и боковых стенок брюшной аорты, непосредственно примыкающих к симпатическим стволам. Преимущественное скопление клеток глиального типа с темными ядрами имеет место несколько выше — вблизи закладки коркового надпочечника. Здесь начинает дифференцироваться третий тип клеток, отличающийся по структуре от глиальных и нейральных элементов. Эти клетки имеют круглое светлое ядро, с 3—4 ядрышками и бледно окрашивающейся гомогенной протоплазмой. В ближайшие сроки развития зародыша ядра и цитоплазма этих клеток несколько увеличиваются по сравнению со спонгиобластами, но не достигают размеров нейробластов. При обработке хромовыми солями протоплазма этих клеток на 19 сутки эмбриогенеза приобретает буро-желтый оттенок, свидетельствующий об их хромаффинной природе. Реакцию на норадреналин они дают значительно позже — на 10 сутки постэмбрионального развития.

На рис. 3 а представлены клетки брюшно-аортальных симпатических узлов 18-дневного зародыша крысы; внизу — две хромаффинные клетки, слева вверх симпатобласт, справа вверх — спонгиобласт.

Здесь уместно отметить одну существенную особенность структуры цитоплазмы развивающихся клеток. Пиронинофильная глыбчатость и зернистость наблюдаются как в глиальных, так и в нейральных элементах и не могут служить их дифференциальным признаком, в частности, для изучения становления нисслевской субстанции. Протоплазма третьего, хромаффинного типа клеток теряет глыбчатость и окрашивается значительно бледнее.

Образование этих клеток идет не только в брюшно-аортальных узлах. Как известно, к концу 15 суток эмбриогенеза начинается миграция клеток внутрь эпителиального надпочечника. Мигрируют все три типа клеток. Однако основную массу их составляют глиальные, очень небольшую — хромаффинные, а совсем незначительную (в виде единичных клеток) — симпатобласты.

Дальнейшая дифференцировка клеток идет как в брюшных околонадпочечниковых узлах, так и внутри эпителиального надпочечника. Глиальные элементы с темными ядрами, мигрировавшие в надпочечник, группируются в скопления, которые располагаются среди эпителиальных клеток в виде «темных шаров»*. На протяжении 15—17 суток развития мозговое вещество надпочечников состоит преимущественно из «темных шаров» и единичных хромаффинных элементов со светлыми ядрами, мигрировавших сюда вместе с глиальными из брюшно-аортальных скоплений (рис. 3 в). По мере увеличения сроков эмбриогенеза число «темных шаров» уменьшается, «светлых» — возрастает; они вытягиваются и заполняют всю центральную часть надпочечника. К моменту рождения крысят «темных шаров» остается очень мало, а к 5—10 дням после рождения они целиком замещаются светлыми скоплениями (рис. 3 г). Побурение цитоплазмы при обработке хромовыми солями наблюдается только в клетках со светлыми ядрами и соответственно в «светлых шарах»**. Нейрофибрилярный аппарат в протоплазме клеточных скоплений мозгового вещества надпочечника нами ни разу не был отмечен.

Установление источника образования хромаффинных клеток путем цитологического анализа только в брюшно-аортальных узлах затрудняется наличием здесь трех типов клеток с их переходными формами, близостью

* Термин «шар», определяющий форму скопления клеток, очень удачно дан Голубом в 1936 г.

** Иногда и в переходных формах.

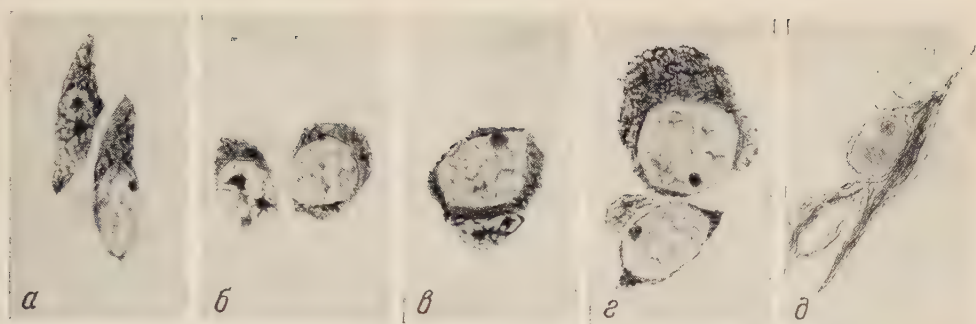


Рис. 1. Клетки чувствительных узлов

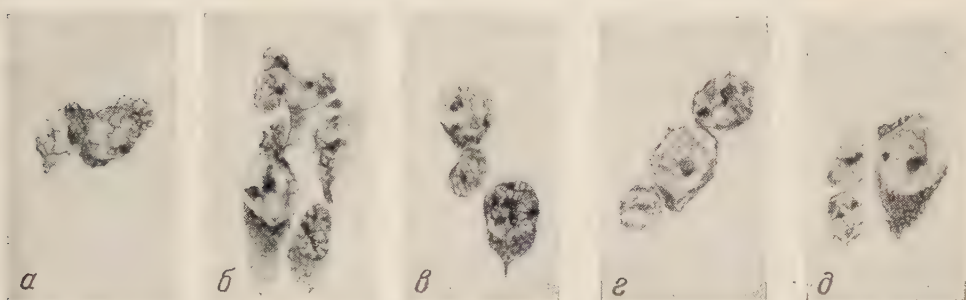


Рис. 2. Клетки узлов симпатического ствола

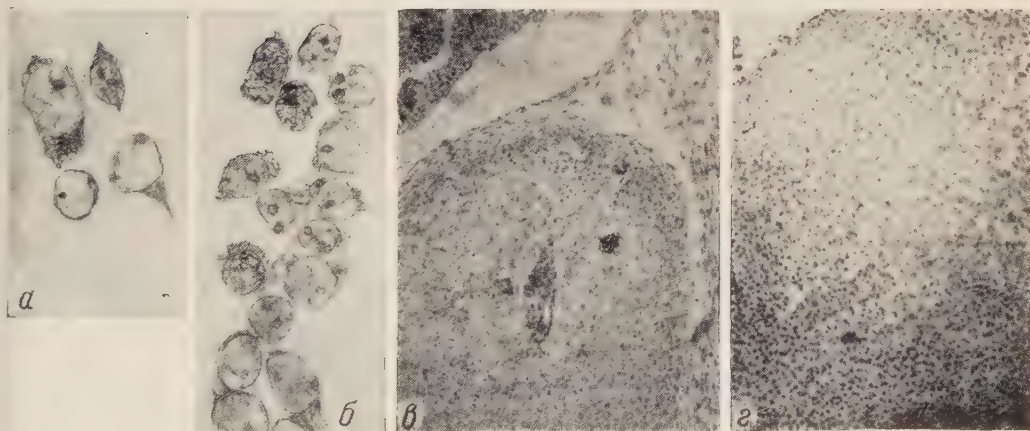


Рис. 3. Клетки брюшных параганглиев и надпочечники



сроков преобразований в глиальные и хромаффинные элементы (15 сутки развития), а также сложностью топографических взаимоотношений. Кроме того, при изучении эмбрионального развития элементов симпатической нервной системы встречаются трудности, связанные с общими вопросами клеточных дифференцировок и роста. Таковыми, в первую очередь, являются митотические циклы в развитии клеточных элементов. Во вторую очередь следует учитывать возможность дедифференцировок; помимо литературных данных (⁵), на эту мысль наводит изучение мигрирующих форм клеток в надпочечник в поздние сроки развития зародыша (20 день), когда явно повышается количество нейробластов по сравнению с более ранними сроками эмбриогенеза (15—18 день).

Однако вышесказанное сопоставление цитологических изменений глиальных и нейральных элементов в чувствительных узлах и симпатических стволах с мигрирующими формами клеток из брюшно-аортальных симпатических узлов внутри надпочечников, позволяет уже теперь высказаться в пользу глиального источника хромаффинных элементов. Доказательством этому является: 1) преобразование глиальных элементов в хромаффинные во время передвижения клеточного материала в надпочечник (рис. 3 б — миграция в надпочечник; сверху — глиальные, внизу хромаффинные клетки); 2) смена глиальных скоплений хромаффинными в процессе эмбрионального и постнатального развития надпочечников. На рис. 3 в показан надпочечник 17-дневного зародыша крысы, мозговое вещество которого представляет собой преимущественное скопление глиальных элементов в виде «темных шаров»; на рис. 3 г — надпочечник 30-дневного крысенка, мозговое вещество которого состоит из скопления светлых хромаффинных клеток.

В заключение можно сказать, что ни на одной стадии развития зародыша крысы не имеет места образование синцития в брюшно-аортальном зачатке симпатической нервной системы. Спонгиобласты и симпатобласты дифференцируются из первоначально однотипных, но четко отграниченных друг от друга клеток. Образование хромаффинобластов идет длительное время в течение эмбрионального и постнатального развития зародыша. В эти периоды имеются уже четко обособленные глиальные и нейральные элементы в нервных зачатках. Следовательно, об индифферентном типе клеток как об источнике хромаффинобласта, нейробласта и спонгиобласта, тоже нельзя говорить. Хромаффинобласт возникает из спонгиобласта.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. И. Лаврентьев, Сборн. Морфология чувствительной иннервации внутренних органов, М., 1948, стр. 5—21. ² T. B. Johnston, J. Whillis, Gray's Anatomy, London, 1954, p. 135. ³ A. Kohn, Arch. Mikr. Anat., 62, 263 (1903). ⁴ G. A. G. Mitchell; Anatomy of the Autonomic Nervous System, 1953, p. 33. ⁵ J. P. Trinkaus, Am. Naturalist., 90, № 854, 273 (1956). ⁶ J. Wiesel, Zbl. Physiol., 16, № 1, 31 (1902). ⁷ E. Zuckerkandl, Anat. Anz., Ergänzungsh. 19, 95 (1901).

Н. А. ЛЕБЕДЕВА

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПЛОИДОВ *SOLANUM POL YADENIUM GREENM*

(Представлено академиком Н. В. Цициным 30 XII 1957)

S. polyadenium — своеобразный мексиканский дикий вид картофеля, единственный представитель серии *Polyadenia* Buk. *S. polyadenium* отличается устойчивостью к колорадскому жуку, полевой устойчивостью к вирусам А, Х и отчасти Y^(7,8). Благодаря этим качествам он, безусловно, представляет интерес для селекции картофеля, но диплоидная форма *S. polyadenium*



Рис. 1. Верхушка листа, цветок и ягода диплоида (а) и тетраплоида (б) *S. polyadenium*. $\frac{1}{2}$ натуральной величины

($2n = 24$) не скрещивается с селекционными сортами вида *S. tuberosum*. Целью настоящей работы было получение тетраплоидных растений этого вида с тем, чтобы в дальнейшем их можно было вовлечь в межвидовую гибридизацию картофеля.

Сухие семена *S. polyadenium* проращивались нами в чашках Петри на 0,5% водном растворе колхицина. Часть семян проращивалась на воде для контроля. По мере прорастания семян всходы высаживались сначала в ящики, а затем в горшки для сравнительного изучения.

Диплоидные растения *S. polyadenium* ($2n = 24$) представляли собою слабокустистые растения общей высотой около 45 см. Стебель прямостоячий, густооблиственный, междоузлия длиной до 7 см. Все пазушные почки дают боковые побеги. Столоны прорастающие, т. е. выходят на поверхность почвы и дают новые растения. Все растение сильно опушено. Опушение длинное, мягкое, железистое, выделяющее вещество с резким неприятным запахом. Лист мягкий с 3 парами долей и 6—7 парами промежуточных долек сре-

динного положения. Конечная доля ланцетовидная, слегка заостренная. Длина листа среднего яруса 11—13 см. Размеры конечных долей листьев 30—50 мм × 12—14 мм, l/d 1,95—2,50. Соцветие — двойной завиток, длина

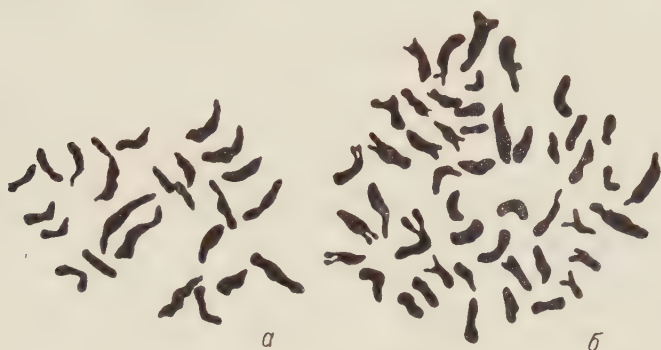


Рис. 2. Строение хромосомного аппарата у диплоида (а) и у тетраплоида (б) *S. polyadenium*. Срезы кончиков корней. Зарисовано при увеличении 2500×

цветоноса 5—7 см. В соцветии до 15 цветков. Венчик белый колесовидный до 20 мм диаметром. Пыльники плотно прижаты к столбику. Столбик почти вдвое длиннее пыльников, с булавовидным рыльцем. Ягода сердцевидная плоская, темно-зеленая, по бокам с темно-фиолетовыми полосками, некоторые ягоды имеют, кроме двух боковых полос, еще черно-фиолетовые крапинки и полосы на плоских сторонах ягоды. В обычных условиях под Ленинградом растения слабо фертильные и редко дают ягоды от самоопыления, но в 1957 г., будучи высеяны нами очень рано (в феврале) — так, что цветение пришлось на май, — они дали много ягод от самоопыления. Клубни продолговатые, неправильной формы, иногда с перехватами посередине, с очень нежной белой кожурой. Урожай клубней на одно растение от 15 до 50 г.

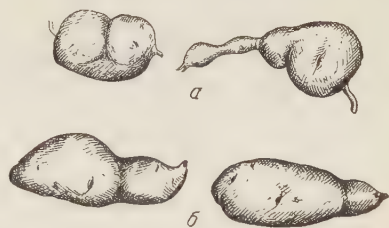


Рис. 3. Клубни диплоида (а) и тетраплоида (б) *S. polyadenium*. $1/2$ натуральной величины

Тетраплоидные растения *S. polyadenium* отличались от диплоидных большей вегетативной мощностью. Высота тетраплоидных растений 75—80 см. Растения слабокустистые, все пазушные почки, как и у контроля, прорастают, образуя боковые побеги. Стебель прямостоячий. Все растение сильно опушено длинными мягкими железистыми волосками с сильным резким неприятным запахом. Столоны, в отличие от таковых у диплоидных растений, не прорастают, т. е. не выходят на поверхность почвы и не образуют новых растений.

Лист мягкий, темно-зеленый, с тремя парами долей и с 3—6 парами промежуточных долек срединного положения. Конечная доля овальная, заостренная. Листья несколько крупнее, чем у диплоидных растений: длина листа среднего яруса 18—20 см. Доли более крупные и широкие. Размеры конечных долей листа: 62—80 мм × 30—50 мм, l/d 1,54—1,94.

Соцветие — двойной завиток, длина цветоноса 10—12 см. Цвсток с белым колесовидным венчиком, как и у контроля, но несколько крупнее: диаметр венчика до 25 мм. Пыльники также крупнее, чем у диплоида, столбик на $1/3$ возвышается над пыльниками. Ягода более округлая, менее приплюснутая, чем у диплоидных растений. Фертильность несколько понижена.

Клубни более крупные и количество их больше. Урожай клубней на одно растение от 50 до 75 г.

Таким образом, изменения тетраплоидов по сравнению с диплоидами носили, в основном, количественный характер: увеличилась высота растения, возросли размеры листьев, они стали более темными, доли листьев стали более крупными и широкими. Увеличены все части цветка. Возрос урожай клубней на одно растение.

Как диплоидные, так и тетраплоидные растения были подвергнуты нами искусственному заражению в лабораторных условиях агрессивными расами фитофторы. Ни те, ни другие не были поражены. Исключительная влажность лета 1957 г. в условиях Ленинградской обл. способствовала чрезвычайно сильному развитию и распространению фитофторы на опытных полях. Диплоидные растения *S. polyadenium* имели небольшие пятна поражений фитофторой на цветоносах и ягодах. Тетраплоидные растения, находясь в непосредственном соприкосновении с другими видами картофеля, сильно пораженными фитофторой, оставались совершенно здоровыми.

Полученный нами новый тетраплоид *S. polyadenium* ($2n = 48$) является перспективным исходным материалом для дальнейшей селекционной работы.

Всесоюзный институт растениеводства

Поступило
26 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Баранов. Бот. журн., № 2 (1954). ² С. М. Букасов, Проблемы ботаники, 2, 1955. ³ Г. Д. Карпеченко, Тр. прикл. бот., ген. и селекц., сер. II, № 7 (1937). ⁴ Н. А. Лебедева, Бот. журн., № 4 (1955). ⁵ F. E. Johnstone, Am. Potato J., 16, 11 (1939). ⁶ Y. R. Livermore, F. E. Johnstone, Am. Potato J., 17, 7 (1940). ⁷ G. Stelzner, Der Zuchter, 19 (1949). ⁸ M. S. Swaminathan, Am. Potato J., 28, 1 (1951).

В. Н. НИКИТИН

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИДИЙ
(*MYTILUS GALLOPROVINCIALIS* LAM.) В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ
ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 22 II 1958)

Среди беспозвоночных животных, служащих предметом промысла, наибольшее значение по величине добычи принадлежит двустворчатым и головоногим моллюскам. Из двустворчатых моллюсков преобладающее положение в этом отношении занимают устрицы и мидии (например, в 1936 г. улов мидий только в странах Европы составил свыше миллиона центнеров⁽¹⁾). Уже давно известно^(2,3), что в Черном море, главным образом в его северо-западной части, имеются очень значительные запасы мидий. Однако сколько-нибудь полные сведения об их количественном распределении до настоящего времени отсутствовали.

Между тем, в связи с организацией добычи мидий в северо-западной части Черного моря промыслу необходимо иметь достаточно подробную карту их количественного распределения. Эта задача была выполнена экспедицией Института океанологии АН СССР в 1949 г. при участии сотрудников Всесоюзного института рыбного хозяйства и океанографии.

В северо-западной части Черного моря, ограниченной с юга параллелью 46°, экспедицией было сделано 140 станций. Для сбора материала применялся дночерпатель Петерсена 0,1 м² и делались контрольные драгировки. Обработка собранных материалов позволила дать достаточно полную картину количественного распределения мидий в этой части моря.

Сопоставление полученных нами результатов с некоторыми данными прежних исследований (работы Севастопольской биологической станции АН СССР в 1929—1932 гг.) выяснило очень интересный и важный в практическом отношении факт относительного постоянства общей картины распределения мидиевых поселений в северо-западной части Черного моря.

Эти поселения мидий располагаются (см. рис. 1) вокруг некоторого центрального района этой части моря, где глубины более 20 м заняты илистым грунтом с моллюском синдесмией (*Syndesmia alba* (Wood)) и червем мелинной (*Melinna palmata* Grube) и где мидиевые поселения практически отсутствуют. В южной части этого центрального района встречаются уже заросли красной водоросли — филлофоры, которые, по данным Т. Ф. Щаповой⁽⁴⁾, представляют собой северную оконечность филлофорного поля С. А. Зернова⁽²⁾.

Мидиевые поселения, найденные нами в обследованной части моря, удобно разделить на следующие районы: I — Одесский, II — Санжийский, III — Днестровский, IV — Тендровский и V — Кинбурнский.

Плотность населения мидий, т. е. их количество на 1 м² поверхности дна, колеблется в широких пределах, и в зависимости от величины этой плотности каждый из выделенных нами районов можно, в свою очередь, разделить на участки.

Участки с близкими средними плотностями населения мидий можно условно объединить в следующие группы: 1 — от 50 до 100 экз/м², 2 — от

200 до 250 экз/м², 3 — от 350 до 400 экз/м², 4 — от 750 до 1000 экз/м² и 5 — от 1000 до 1500 экз/м². Мидии промыслового размера (50 мм длины раковины) составляют 0—43% от общей плотности населения мидий, а в среднем около 11%.

I. Одесский район расположен к востоку и к югу от Одесского залива и занимает площадь около 31 000 га. Мидии найдены здесь на глубинах от 6 до 25 м на илесто-песчаном грунте с ракушечником и на илистых грунтах. Среднее количество мидий для всего района составляет 622 экз/м², найденный максимум 3450 экз/м². Общий запас мидий во всем районе приблизительно достигает 2 млн. ц. Район разделен на 6 участков со средней плотностью населения мидий от 220 до 1000 экз/м² (см. рис. 1).

II. Санжййский район расположен к югу и к северу от Санжййского маяка, сходясь на севере с Одесским районом; он занимает пло-

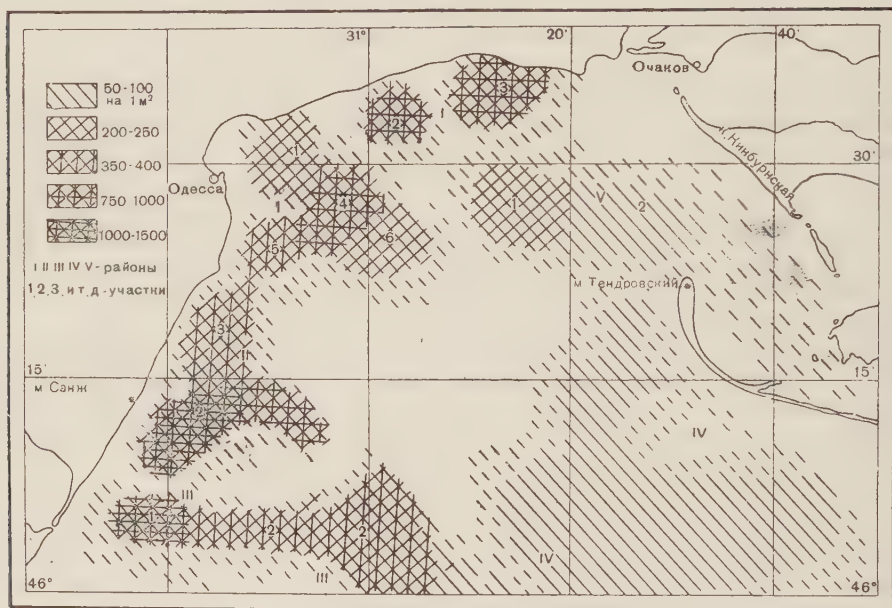


Рис. 1. Количественное распределение мидий в северо-западной части Черного моря

щадь около 22 000 га. Мидии живут здесь на глубинах 12—29 м на илесто-песчаном грунте с ракушечником и на илистых грунтах. Среднее количество мидий для всего района составляет 800 экз/м², максимум 4040 экз/м². Общий запас мидий приблизительно выражается цифрой в 1,3 млн. ц. Весь район делится на три участка, где средняя плотность населения мидий колеблется от 350 до 1140 экз/м².

III. Днестровский район расположен к востоку от Днестровского лимана, доходя до северной части филофорного поля, и занимает площадь около 24 000 га. Мидии найдены здесь на глубинах от 11 до 34 м на ракушечниках и илистых грунтах. Среднее количество мидий для всего района составляет 717 экз/м², найденный максимум 4220 экз/м². Общий запас мидий можно считать около 1 млн. ц. Весь район делится на два неравномерных участка: 1 — с небольшой относительно площадью и очень высокой средней плотностью населения мидий (1533 экз/м²) и 2 — с большой площадью и средней плотностью населения в 367 экз/м² (см. рис. 1).

IV. Тендровский район расположен вдоль Тендровской косы, отходя от нее на юго-запад, где уже в области филофорного поля он сходится с Днестровским районом. Тендровский район занимает площадь около 67 000 га. Мидиевые поселения найдены здесь главным образом на ракушечниках с илесто-песчаным и частично илистым грунтом на глубинах

от 11 до 24 м. Мидии распределены по всему району более или менее равномерно, давая в среднем 58 экз/м², максимум 255 экз/м². Общий запас мидий составляет приблизительно 2,2 млн. ц.

V. К и н б у р н с к и й р а й о н расположен к западу от Кинбурнской и северной оконечности Тендровской кос, занимая площадь около 18 000 га. Мидии найдены здесь на глубинах от 11 до 25 м главным образом на ракушечниках с илисто-песчаным грунтом и только в нескольких точках на илистом грунте. Среднее количество мидий по всему району составляет 163 экз/м², максимум 890 экз/м². Общий запас мидий составляет около 1,1 млн. ц. Район разделен на два участка со средним количеством мидий: 98 и 213 экз/м².

К югу от Кинбурнской косы, в северной части Тендровского залива, было сделано несколько драгировок, которые приносили сравнительно малое количество мидий, и потому этот район не вошел в общий количественный учет мидий.

Полученные таким образом данные позволяют считать, что для обследованных районов северо-западной части Черного моря сырьевые запасы мидий составляют около 7,6 млн. ц.

Размножение мидий Черного моря происходит в течение почти 10 мес., затухая только в январе — феврале и достигая максимума в июне — августе. В связи с этим количественные показатели в местах мидиевых поселений изменяются уже в течение года. Эти изменения могут быть гораздо более значительными из года в год, в связи с колебаниями тех факторов, от которых зависит урожайность и выживание мидий. К таким факторам относятся, прежде всего, большее или меньшее обилие пищевого материала — главным образом растительного детрита, фитопланктона и связанного с ними бактериального населения. А это обилие, в свою очередь, связано с колебаниями притока материковых вод, вносящего биогенные элементы. Кроме того, хотя мидии и являются весьма эвригалинными и эвритермными организмами, однако резкие и длительные понижения солености могут сказываться на выживаемости их молоди. Играть роль и ряд других факторов, как, например, выедание молоди мидий некоторыми рыбами или сильные штормы, при которых мидии, живущие на глубинах менее 15 м, могут перебрасываться и засыпаться грунтом.

Несмотря, однако, на возможные количественные изменения в мидиевых поселениях тех или иных районов этой части моря, их распределение в общем остается вполне устойчивым, и полученные нами результаты могут дать промыслу достаточно надежную ориентацию при добыче мидий.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
21 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. С. Расс, Мировой промысел водных животных, М., 1948. ² С. А. Зернов. Зап. Акад. наук, **32**, № 1 (1913). ³ В. П. Воробьев, Тр. Аз.-Черн. инст. рыб. хоз. и океаногр., в. 11 (1937). ⁴ Т. Ф. Щапова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **11** (1954).

Т. С. ПЕТИПА

О СУТОЧНОМ РИТМЕ В ПИТАНИИ ВЕСЛОНОГОГО РАЧКА
ACARTIA GLAUSI CIESBR.

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 II 1958)

Acartia clausi является одним из массовых видов Черного и Азовского морей и служит хорошим кормовым объектом для ряда пелагических рыб и их молоди. Поэтому изучение питания *A. clausi* необходимо для вскрытия пищевых взаимоотношений между фитопланктоном, зоопланктоном и планктоноядными рыбами.

Предварительные экспериментальные наблюдения по питанию *E. clausi* позволили предположить, что акарция не фильтратор, а активный хвататель. Поэтому для изучения питания этого рачка был использован метод непосредственного постоянного наблюдения за всем процессом питания. Этот метод дает возможность подробно описать процесс захвата пищи, движение пищевого комка по кишечнику и степень переваривания его, а также точно установить количество заглоченных пищевых объектов.

Опыты производились при условиях, приблизительно соответствующих тем, которые наблюдались в море, главным образом в отношении концентрации водорослей (20—40 тыс. клеток на литр) и температуры воды (22—25°). Освещение было естественным, однако все опытные сосуды действию прямых солнечных лучей не подвергались.

Рачки на всех стадиях развития, как науплиальных, так и копеподитных, по одному помещались в профильтрованную морскую воду (освобожденную от фитопланктона, но содержащую бактерий) объемом в 15—20 см³, куда добавлялась культура водорослей, главным образом динофлагеллят. Динофлагелляты, имеющие прочный панцирь, оказались наиболее удобными для исследования пищевыми объектами.

В опытах использовались рачки, прожившие в лабораторных условиях не менее суток после вылова из моря. Взрослые рачки в лабораторных условиях жили до полутора месяцев. По каждой стадии было проделано не менее 5—10 опытов. Каждый опыт представляет собой 24-часовое непрерывное наблюдение за всем процессом питания. По количеству заглатываемой пищи и числу скелетных остатков в фекалиях можно судить о количественной стороне питания копепод.

При исследовании питания *A. clausi* на разных стадиях развития в течение суток оказалось, что взрослые рачки и все копеподиты питаются круглосуточно, а науплиусы только в светлое время суток.

Однако в течение суток интенсивность питания у всех возрастных групп не остается постоянной. У взрослых форм, главным образом у самок и старших копеподитных стадий, наблюдается два максимума интенсивности питания: в первой половине дня (утром или в 12—14 час.) и ночью. Науплиусы всех возрастов наиболее интенсивно питаются в первую половину дня: питание их начинается с рассвета и продолжается чаще всего до 13—15 час., изредка до 17 час., во вторую же половину светлого времени суток науплиусы или не питаются совсем, или питаются с очень слабой интенсивностью.

О суточном ритме питания можно судить не только по количеству съедаемого корма, но и по длительности процесса пищеварения.

Так, например, во вторую половину дня у науплиусов вдвое удлинняется весь процесс пищеварения и время между двумя заглатываниями пищи, и в четыре раза удлинняется промежуток времени между очередными выбрасываниями фекалий. Растягивание процесса пищеварения достигается более длительным пребыванием пищевого комка в переднем отделении кишечника, чем обеспечивается в то же время более полное переваривание пищи (фекалии часто полностью осветлялись).

Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами количественного исследования питания *A. clausi* по фиксированным материалам сезонных суточных станций в Севастопольской бухте в 1954 г. показывает совпадение у них ритмов питания: в обоих случаях взрослые формы питаются круглосуточно с двумя периодами наибольшей интенсивности — в первой половине дня и ночью; при этом большей частью ночной пик интенсивности питания выше дневного. На преобладание ночного питания над дневным у калянуса указывали Дж. Фуллер ⁽¹⁾, Д. Голд ⁽²⁾ и Ш. Маршалл и А. Опп ⁽³⁾.

Распределение фитопланктона на этих же суточных станциях также свидетельствует о большем выедании фитопланктона в течение ночи и первой половины дня (рис. 1).

Так как *A. clausi* является одной из массовых форм зоопланктона в Черном море, а в бухте она обычно преобладает над всеми другими организмами, за исключением *Oithona minuta*, то картина выедания фитопланктона в Севастопольской бухте в течение суток весной, летом и осенью 1954 г. отчасти определялась различной интенсивностью питания *A. clausi*.

Огромное количество науплиусов акарции, особенно в летнее время, питающихся в первую половину дня, также может существенно влиять на величину дневного выедания фитопланктона.

Интересно, что, по данным Н. В. Морозовой-Водяницкой ⁽⁴⁾, в открытом море в сентябре 1948 г. суточные изменения численности фитопланктонных организмов также соответствуют суточному ходу выедания с двумя периодами наибольшей интенсивности: ночью и днем.

При сравнении ночной и дневной интенсивности питания *A. clausi* на всех стадиях развития выявилась очень интересная тенденция в питании рачков различного возраста в связи с их способностью к миграциям (рис. 2). Оказалось, что чем интенсивнее мигрируют рачки, тем интенсивнее питаются они ночью.

Об интенсивности миграций любой группы организмов можно судить по амплитуде миграций и по количеству мигрирующих особей. По ряду работ ⁽⁵⁻⁸⁾ известно, что амплитуда миграций у некоторых хорошо мигрирующих копепоид увеличивается с возрастом, а наибольшая часто наблюдается у самцов.

A. clausi является обитателем поверхностных вод, но в то же время, как и большинство поверхностных форм, она совершает суточные вертикальные миграции в пределах того слоя, в котором обитает. Различные возрастные стадии мигрируют по-разному в зависимости от их приспособленности к той или иной степени освещенности. Наблюдения во время сол-

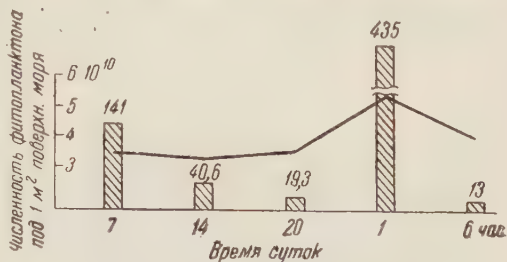


Рис. 1. Взаимоотношение между суточными изменениями численности фитопланктона (кривая) 15—16 IV 1954 г. в Севастопольской бухте и интенсивностью питания *Acartia clausi* (столбики). Высота столбиков соответствует средним индексам наполнения кишечника в проценти-миллях

нечного затмения⁽⁹⁾ показали, что даже науплиусы способны мигрировать на небольшие расстояния. Только очень яркий свет заставляет их днем несколько опускаться. На более слабую интенсивность света науплиусы не реагируют и потому постоянно обитают в слоях воды, расположенных очень близко к поверхности.

Копеподитные стадии *A. clausi*, по-видимому, приспособились к значительно более слабой интенсивности света, чем науплиусы, и поэтому совершали миграции более активно.

Самцы, по этим же наблюдениям, хотя и не мигрировали, однако оказались наименее стойкими по отношению к свету, и поэтому постоянно придержи-

живались более глубоким слоям воды. Возможно, что если бы не препятствовало дно, миграции самцов были бы выражены достаточно ярко.

По материалам суточных станций в Севастопольской бухте самцы «большой» формы *A. clausi* летом 1954 г. имели такое же распределение, как и во время затмения, т. е. обитали во все часы суток в придонном слое. Самцы «малой» формы *A. clausi*, напротив, обладали ярко выраженными миграциями, причем резкий подъем основной массы самцов наблюдался к часу ночи.

У самок обеих форм *A. clausi* миграции были представлены хорошо, однако подъем в верхний слой начинался у них уже с 20 час., т. е. значительно раньше, чем у самцов. Очевидно, на самок свет оказывает менее сильное воздействие.

В связи с этим у самцов *A. clausi* превышение интенсивности ночного

питания над дневным также оказалось наибольшим: у самцов это 1,71, у самок 1,67, а у старших копеподитных стадий 1,43. У младших копеподитных стадий эта разница между ночным и дневным питанием, по-видимому, сглаживается; возможно, что дневная интенсивность питания оказывается даже выше ночной. Интересно, что науплиусы акарции, в основной своей массе обитающие в самых верхних слоях воды, как уже сказано, ночью вовсе не питаются.

Такое изменение суточного ритма питания у различных возрастных групп дает возможность более равномерно использовать наличные запасы пищи.

Таким образом, даже у таких слабых мигрантов, как *A. clausi*, которая никогда не выходит из зоны, богатой фитопланктоном, и где, следовательно, она в состоянии питаться круглосуточно, эта зависимость между интенсивностью питания рачков в ночное время и интенсивностью миграций выражена достаточно ярко.

Особенно целесообразной должна быть такая зависимость для мигрантов с большой амплитудой миграций. Рачки, обитающие днем на большой глубине и почти не питающиеся вследствие отсутствия там фитопланктона, — ночью, поднимаясь на поверхность, должны питаться тем более интенсивно, стремясь удовлетворить свои потребности. Организмы, опускающиеся днем на меньшие глубины, будут иметь возможность ранее подняться на поверхность, т. е. питаться более длительное время, и поэтому ночная интенсивность их питания может оказаться ниже, чем у более глубоко мигрирующих форм.

В 1953 г. Д. Голд⁽¹⁰⁾, изучая питание *Calanus finmarchicus*, пришел к выводу, что суточный ритм в питании наблюдается только у мигрирующих

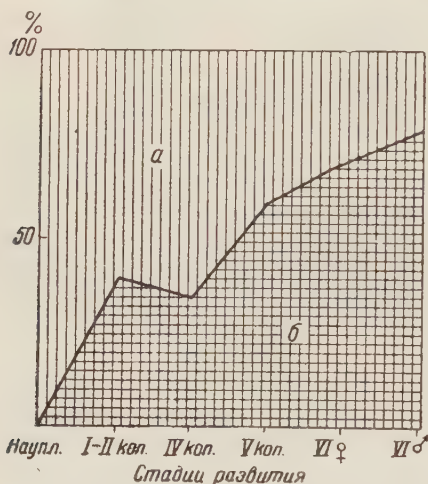


Рис. 2. Дневное (а) и ночное (б) потребление пищи разными стадиями «малой» *Acartia clausi* в процентах от суточного потребления

особей. Если же калянусы не мигрируют и постоянно обитают в верхних слоях воды, то они питаются круглосуточно без всякого ритма.

У *Acartia clausi*, как мы видели, дело обстоит иначе.

Нельзя, однако считать те или иные способности к миграциям чем-то раз навсегда установившимся. В разные периоды жизни животного, даже на одних и тех же стадиях развития, организмы могут вести себя в отношении миграции по-разному.

Севастопольская биологическая станция
им. А. О. Ковалевского
Академии наук СССР

Поступило
29 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. L. Fuller, Biol. Bull., 72 (1937). ² D. F. Gauld, J. Mar. Biol. Ass., 29, № 3 (1951). ³ S. M. Marshall, A. P. Orr, J. Mar. Biol. Ass., 34, № 3 (1955).
⁴ Н. В. Морозова-Водяницкая, Тр. Севастопольск. биол. ст., 8 (1954).
⁵ В. Г. Богоров, Бюлл. гос. Океанографич. инст., в. 4 (1932). ⁶ В. Г. Богоров, Тр. ПИНРО, в. 2 (1938). ⁷ В. Г. Богоров, там же, в. 7 (1941). ⁸ М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океанол., 8 (1954). ⁹ Т. С. Петипа, ДАН, 104, № 2 (1955).
¹⁰ D. F. Gauld, J. Mar. Biol. Ass., 31, № 3 (1953).

Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ, А. И. КОРЕНЯКО
и О. И. АРТАМОНОВА

О САМОУГНЕТЕНИИ У АКТИНОМИЦЕТОВ

При изучении антагонизма у актиномицетов нами была установлена определенная закономерность специфики внутривидового взаимодействия. Как правило, культуры, принадлежащие к одному и тому же виду, не угнетают друг друга, антибиотические вещества не подавляют рост своего продуцента^(*). Эта специфика антагонизма послужила основой для разработки методов группировки и распознавания видов актиномицетов и дифференцирования образуемых ими антибиотических веществ. Эти методы дают нам возможность распознавать и подразделять изучаемые актиномицеты довольно точно. Ими мы пользуемся с успехом вот уже на протяжении ряда лет. Однако бывают случаи, когда культура актиномицета при наложении на газон подавляет рост собственных клеток и клеток штаммов, принадлежащих к тому же виду. Внешне это явление не отличается от картин межвидового антагонизма. Если на агаризованную питательную среду в чашки Петри посеять клетки актиномицета сплошным газоном и тут же наложить на него кусочки или блоки, вырезанные из старой культуры того же организма, то вокруг них клетки не разрастаются, получается зона самоугнетения (рис. 1). Такие же зоны получаются иногда при взаимодействии разных штаммов, принадлежащих к одному и тому же виду.

Явление такого самоугнетения у актиномицетов наблюдается вообще редко. Чаще всего оно отмечается у пигментированных видов *Act. violaceus*, *Act. coelicolor*, *Act. roseus*, *Act. viridochromogenes*. Наблюдали мы его и у некоторых непигментированных культур *Act. diastaticus*, *Act. griseus* и др. Данное явление мы подвергали специальному изучению: действительно ли мы имеем здесь процесс внутривидового антагонизма и обусловлено ли оно действием антибиотических веществ.

Наши исследования показали, что описанное явление обусловливается двумя факторами. В одних случаях причиной самоподавления роста являются фаги, в других — особое вещество, вызывающее гибель и растворение клеток. Условно оно названо нами некрогормоном.

Многолетние наши исследования показали, что многие актиномицеты содержат в себе фаги в скрытом состоянии. Это — так называемые лизогенные культуры. Они не лизируются в обычных условиях роста. Фаг проявляется только при особом состоянии актиномицета^(*).

Такие лизогенные актиномицеты иногда выявляются описанным выше методом при наложении комочков старой культуры на только что посеянном газоне клетки. Образующаяся вокруг комочков зона отсутствия роста клеток вызвана фагами, которые каким-то способом становятся активными (рис. 1, Б).

Чтобы доказать, что эти зоны вызваны фагом, а не антибиотическими веществами, достаточно провести опыты с повторным последовательным наложением комочков, вырезанных из зон лизиса, на газон клеток. Для этого поступают так: вырезают небольшой кусочек из стерильной зоны, образовавшейся вокруг наложенного блока культуры антагониста, и накладывают его на газон свежесейянных клеток в чашке Петри. Получается



Рис. 1. Зоны самоугнетения вокруг наложенных комочков старой (2—5 суток) культуры на газон только что засеянных клеток тех же штаммов. *A* — *Act. violaceus*, зоны вызваны «некрое гормоном», *B* — *Act. diastaticus*, зоны вызваны фагом



Рис. 2. *Act. diastaticus*. Зоны фагии газона, частицами фага при размазывании старой (2—5 суток) культуры

такая же по величине зона лизиса вокруг этого комочка при полном отсутствии роста актиномицета на самом кусочке. Из этой зоны снова вырезают кусочек и накладывают его на вновь засеянный газон клеток и так повторяют несколько раз. В тех случаях, когда мы имеем дело с фагией, в каждой повторной операции наложения комочка получается зона лизиса одного и того же размера. Фаговые частицы в этих условиях размножаются до предела и оказывают свое литическое действие. В случаях, когда действующим фактором являются антибиотики, при повторных наложениях комочков зоны подавления роста отсутствуют. В лучшем случае можно получить зону во втором и редко в третьем наложении. При этом с каждым новым повторением образуются зоны меньшей величины, так как количество антибиотика уменьшается в каждой новой повторности.

Еще наглядней выявляется фаговая природа отсутствия роста клеток, если кусочек агара, вынутого из зоны подавления роста вокруг блока антагониста, размазать по поверхности среды на газон клеток. Получается хорошо выраженный лизис клеток по ходу размазывания кусочка. Там, где соприкасается кусочек агара с фагом, роста клеток нет (рис. 2). Из зоны лизиса можно выделить фаг, подобрав к нему чувствительную культуру.

Зоны второго типа, обусловленные особыми веществами «некротормонального» характера, хотя близки по своему действию на рост клеток к антибиотикам, тем не менее имеют свои особенности.

Такого типа самоугнетение наиболее ярко выражено у *Act. violaceus*. Поэтому оно наиболее подробно изучено нами на культурах этого вида.

Как известно, штаммы *Act. violaceus* образуют несколько антибиотических веществ, отличающихся между собой в основном физико-химическими свойствами. Антимикробные свойства их одинаковы (¹). Все они подавляют рост грамположительных бактерий, не действуют на грамотрицательные бактерии, на дрожжи и дрожжеподобные организмы.

Кроме этих антибиотиков актиномицеты данного вида продуцируют вещества «некротормонального» характера.

При наложении блока, вырезанного из старой (5—10-суточной) культуры *Act. violaceus*, на газон только что посеянных клеток того же организма вокруг него образуется достаточно большая зона отсутствия роста этих клеток. В такой зоне находятся диффундированные антибиотики и «некротормоны».

Выявление тех и других удается при помощи метода, основанного на различной проницаемости этих веществ в агар. Если в стерильной зоне по радиусу от блока вырезать мелкие блоки и накладывать на зоны свежепосеянных клеток, то по образованию зоны угнетения тест-организма можно установить степень диффузии того и другого. Анализы показали, что антибиотические вещества культур *Act. violaceus* диффундируют на более значительное расстояние, чем «некротормоны». На рис. 3 показана схема распределения данных веществ. Блоки 1—3 (в зоне А), будучи наложены на газон посеянных клеток *Act. violaceus*, вызывают угнетение их (процесс самоугнетения). Блоки 1—6 (зона Б) вызывают угнетение роста грамположительных бактерий, т. е. выявляют свойство, присущее антибиотикам. Блоки 4—6 не подавляют рост собственной культуры (*Act. violaceus*); они не обладают свойствами некротормона. Блоки 7—10 (зона В) — без антибиотических веществ. Это — нормальный субстрат. Для разделения антибиотических веществ и «некротормонов», продуцируемых *Act. violaceus*, мы применяли также: а) метод экстракции органическими растворителями, б) метод хроматографической адсорбции на колонке с окисью алюминия и в) метод хроматографической адсорбции на бумаге.

Для экстрагирования применялись различные растворители. Наилучшие результаты дал дихлорэтан в смеси с равным объемом этилового спирта. Эта смесь экстрагировала активные вещества, окрашиваясь при этом в темный фиолетово-синий цвет. При стоянии она отделилась от водной части в виде прочной эмульсии темного сине-фиолетового цвета. Эмульсия отфиль-

тровывалась, осадок тщательно промывался дихлорэтаном и затем высушивался. Получалось порошкообразное вещество синего цвета. Это вещество обладает сильно бактерицидными свойствами, подавляет грамположительные формы бактерий, но совершенно не действует на клетки продуцента, *Act. violaceus*. На другие виды фиолетовых актиномицетов — *Act. violaceus chromogenes* и др. — оказывает угнетающее действие.

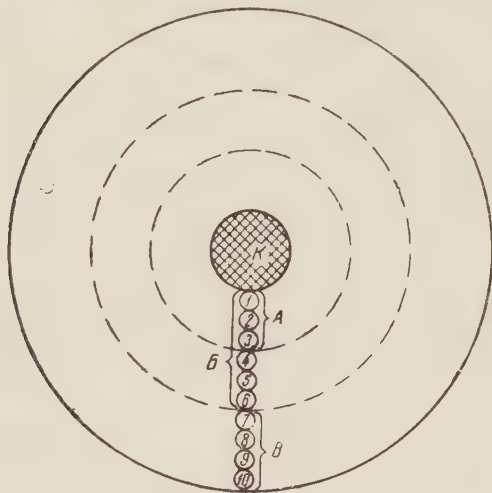


Рис. 3. Зональное распределение антибиотиков и «некрогормона» в агаризованной среде. А — зона диффузии некрогормона или самоугнетения; Б — зона диффузии антибиотиков; В — зона, свободная от антибиотических веществ. К — комочек культуры

Вещество, переходящее в раствор дихлорэтана, имеет ярко-красный цвет. Оно обладает свойством угнетать собственную культуру. Вещество, вызывающее подавление собственной культуры, можно отделить, пропуская культуральную жидкость, через алюминиевую колонку, порошок окиси алюминия окрасивается в темно-фиолетовый цвет. Затем порошок промывают дихлорэтаном. Красное вещество уходит с растворителем, а синее остается на порошке. Последнее не оказывает угнетающего действия на собственную культуру *Act. violaceus* и на другие штаммы, принадлежащие к этому же виду. Другие виды актиномицетов, а равно и бактериальные культуры это вещество активно подавляет.

Красное вещество действует на собственного продуцента и на некоторые бактерии. Более отчетливое разделение этих двух веществ получается при помощи адсорбции на хроматографической бумаге. Культуральная жидкость наносилась на конец полоски бумаги и после подсушивания разгонялась дихлорэтаном. Через сутки полоска бумаги высушивалась. На конце, куда наносились капли культуральной жидкости, оставалось синее пятно, а на другом конце появлялось красное пятно. Синее пятно обладало типичными антибиотическими свойствами, не действуя на собственную культуру, красное подавляло собственную культуру и некоторые бактерии. Возможно, что красное вещество, переходящее в дихлорэтан, является смесью антибиотиков и особого ферментоподобного соединения. Последнее более специфично и обладает способностью растворять клетки только своего продуцента и обуславливает наблюдаемое саморастворение, или автолиз культур.

Процесс саморастворения у актиномицетов и других микробов — явление обычное в лабораторных культурах. Однако в большинстве случаев оно выражено не резко и простым глазом не заметно, только под микроскопом можно видеть разрушение нитей и автолиз клеток с образованием мелкозернистого осадка. Такое саморастворение наиболее заметно в старых культурах. Оно происходит в культурах, растущих как в жидких, так и на плотных питательных средах, и описано многими исследователями (7). Клетки в процессе гибели дегенерируют и подвергаются автолизу за счет деятельности ферментов.

Иногда автолиз культуры у актиномицетов протекает настолько интенсивно, что его можно видеть простым глазом. Такой процесс мы отмечали у актиномицетов, выделенных из актиномикозных узлов Дмитриевым (3), а также у некоторых проактиномицетов и микробактерий. Выросшие колонии, помещенные в особо неблагоприятные условия (повышенная температура, пары спирта и др.), растворяются почти полностью в течение не-

скольких минут. В процессе такого лизиса разрушаются нити мицелия и клетки, превращаясь в мелкозернистую массу — продукт автолиза (⁸).

Вызывается такой автолиз особыми веществами ферментного свойства. По данным Горюновой (²) эти вещества состоят из двух компонентов, природа которых недостаточно изучена. Они не относятся к антибиотикам и обладают особой специфичностью, действуя только на клетки той культуры, которой они образуются. По-видимому, наблюдаемые нами явления самоугнетения у отдельных актиномицетов обусловлены веществами того же типа, что и при ранее описанном нами автолизе актиномицетов, проактиномицетов и микобактерий.

Вещества, вызывающие лизис, следует отличать от антибиотических веществ. Последние не могут растворять клетки, они только задерживали рост, размножение или отдельные биохимические и физиологические процессы; иногда наблюдается литическое действие типичных антибиотиков, однако это действие не прямое (ферментативное), а косвенное. Задерживая определенные биохимические функции внутри клеток, такие антибиотики нарушают коррелятивные связи между системами, происходит блокировка каких-то отдельных процессов, в результате чего собственные ферменты начинают растворять клетку.

В ы в о д ы. 1. У актиномицетов-антагонистов, образующих антибиотические вещества, взаимное угнетение роста бывает только при взаимодействии разных видов. Внутри вида антагонизм, как правило, не проявляется.

2. Наблюдаются иногда случаи, когда штаммы одного и того же вида подавляют друг друга или одна и та же культура угнетает рост собственных клеток — происходит явление самоугнетения. В этих случаях вокруг наложенных кусочков или блоков культуры образуются зоны отсутствия роста, внешне не отличающиеся от зон, образующихся при взаимодействии разных видов антагонистов.

3. Процесс самоугнетения культур встречается у актиномицетов редко. Чаще он наблюдается среди пигментированных актиномицетов — *Act. violaceus*, *Act. coelicolor*, *Act. viridochromogenes*, но бывает и у непигментированных видов — *Act. diastaticus* и др.

4. Образование зон при взаимодействии штаммов одного и того же вида или при самоугнетении обусловлено не антибиотиками, а другими факторами. В одних случаях зоны вызываются актинофагами, в других — особыми веществами ферментной природы, условно названными «некрогормонами».

5. Действие актинофагов и «некрогормонов» с типичным образованием стерильных зон вокруг комочков старых культур доказано экспериментально. Наличие в этих зонах актинофагов показано у ряда актиномицетов — *Act. diastaticus*, у некоторых серых актиномицетов, у отдельных штаммов синих актиномицетов и др.

6. «Некрогормонные» вещества были обнаружены у штаммов *Act. violaceus*. Эти вещества были выделены физико-химическими методами и получены в виде красного раствора. Последний в химическом отношении представляет, по-видимому, смесь разных соединений. «Некрогормон» пока не получен в химически чистом виде.

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
6 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Александрова. Тр. комисс. по антибиотикам, № 3, 19 (1950). ² С. В. Горюнова. Микробиология, 13, в. 5, 226 (1944). ³ С. Ф. Дмитриев, Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунол., 13, 289 (1934). Н. А. Красильников, Лучистые грибки и родственные им организмы, М., 1938. ⁴ Н. А. Красильников, ДАН, 77, № 1 (1951). ⁵ Н. А. Красильников, и др., Изв. АН СССР, сер. биол., № 4, 66 (1951). ⁶ Н. А. Красильников, Микробиология, 7, в. 7 (1938). ⁷ Н. А. Красильников, А. И. Кореняко, Микробиология, 7, в. 7 (1938). ⁸ Я. И. Раутенштейн, Бактериофагия, М., 1955.

И. Ф. БЕЛИКОВ

О ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ АССИМИЛЯТОВ В ПЛАСТИНКЕ
ЛИСТА СОИ*

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 4 II 1958)

Ранее (¹) нами было установлено путем применения метода меченых атомов (C^{14}), что между взрослыми листьями продукты ассимиляции не перераспределяются, но поступают от них в молодые растущие листья и другие органы и ткани растения, где протекают активные процессы роста и развития. Позднее подобное явление рядом исследователей было отмечено у сои (^{2, 3}), томатов (⁴), подсолнечника (⁵) и периллы (⁶). Оставалось неясным, происходит ли перераспределение продуктов фотосинтеза в самом листе, т. е. «делятся» ли друг с другом ассимилятами отдельные участки листа — в случае если некоторые из них оказываются в неблагоприятных для фотосинтеза условиях.

Аронов (²) с помощью соответствующего прибора подкармливал $C^{14}O_2$ отдельную часть листовой пластинки сои. Он отметил, что при этом отток ассимилятов проходил непосредственно в черешок. В остальной части пластинки листа радиоактивный углерод не был обнаружен. Поскольку подкормку листа $C^{14}O_2$ Аронов проводил при освещении всего листа и процесс образования ассимилятов, таким образом, проходил во всех его частях, то надо полагать, что в распределении их и не было особой необходимости.

В опытах с подкормкой листьев сои $C^{14}O_2$ постоянно отмечалось неодинаковое содержание радиоактивного углерода в различных местах пластинки подкормленного листа. Эта разница в активности обычно держалась продолжительное время. Примером этому могут служить данные, полученные нами еще в 1955 г. Лист седьмого узла сои был подкормлен $C^{14}O_2$ 26 июля и оставался на растении 11 дней, после чего в разных местах листа были взяты диски листовой пластинки для определения активности (см. рис. 1).

Полученные данные показывают, что процесс фотосинтеза в разных частях листовой пластинки протекает не с одинаковой активностью и что ассимиляты в листовой пластинке или не перераспределяются совсем, или же перераспределение их протекает слишком медленно. Это обстоятельство заставило нас провести ряд дополнительных исследований.

Опыты 1956 г. У растения сои, имеющего 16 узлов 28 IX подкармливался лист восьмого узла. В день подкормки половина среднего листочка (рис. 2, б) с обеих сторон была затенена черной бумагой. Во время проведения опыта, в камере, где проводилась подкормка листа $C^{14}O_2$, его листочки по отношению к лучам солнца были расположены не одинаково (рис. 2). Листочки а и б освещались прямыми лучами солнца, а листочек в затенялся листочками а и б. После 20 мин. экспозиции в точке $C^{14}O_2$ лист оставался на растении до 4 X. Бумага с листа была снята сразу же по окончании подкормки. Через 6 дней в различных частях были взяты пробы-диски листовых пластинок диаметром 19 мм и определена их активность. Из полученных данных (рис. 2) видно, что активность листовых пластинок не была одинаковой и через шесть дней. Весьма интересно, что радиоактивный углерод в листочке б из верхушечной его части не проникал в нижележащую

* В экспериментальной работе принимал участие Э. Костецкий.

го часть, а листочек *в* оставался также с малой радиоактивностью при вы-
соком содержании C^{14} в соседних листочках.

Опыт 1957 г. Для проведения опытов с подкормкой листьев сои радиоактивным углеродом были выделены в начале сентября четыре расте-



Рис. 1. Распределение радиоактивного углерода в листовой пластинке (имп/мин на поверхность диска): 1 — 464, 2—253, 3—321, 4 — 83, 5 — 335, 6 — 232

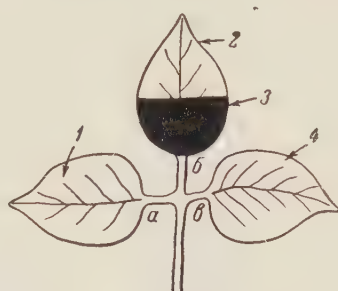


Рис. 2. Радиоактивность различных частей листовых пластинок сои при различном освещении (имп/мин): 1 — 1215, 2 — 1300, 3 — 0, 4 — 126

ния одного роста и одинаковой стадии развития. На каждом растении подкармливался один лист в среднем ярусе. Перед подкормкой у всех четырех растений листочки подкармливаемого листа были затенены черной бумагой (рис. 3А). Экспозиция 20 мин. У двух растений подкормленные листья были отделены от растений через сутки, а у двух других — через семь дней. В течение этого времени бумага оставалась на листочках. Мы предполагали,

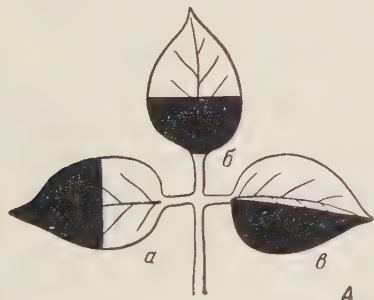


Рис. 3. Радиоактивность затененных листочков сои при подкормке их $C^{14}O_2$. А — схема затенения, Б — радиоавтограф листа по прошествии * одних суток после подкормки

что при столь длительном отсутствии процесса фотосинтеза (при затенении) эти части листа будут сильно обеднены ассимилятами и произойдет их перераспределение в листе. Из затененной и освещенной частей листочков нами были взяты пробы-диски диаметром 19 мм и определена их активность.

Из полученных данных (табл. 1 и рис. 3 Б) видно, что ассимиляты не перераспределяются в листовой пластинке даже при продолжительном голодании соседних участков листа.

Отток ассимилятов из освещенных частей листа проходит обычным порядком, они движутся по проводящим путям листа к черешку и дальше. Весьма интересно, что ассимиляты движутся по жилкам и через затененную часть листа, не заходя в его паренхимную ткань, хотя после столь длительного затенения эта часть листа из-за недостатка элементов питания имела все признаки отмирания листовой ткани.

Активность различных частей листовой пластинки сои
в имп/мин на поверхность диска

Листочки тройчатого листа (рис. 3)	Листья срезаны через сутки после подкормки		Листья срезаны через 7 дней после подкормки	
	растение № 1	растение № 2	растение № 1	растение № 2
Листочек <i>a</i> затенено	2	5	7	0
освещено	155	171	98	31
Листочек <i>b</i> затенено	2	0	7	7
освещено	222	254	31	39
Листочек <i>в</i> затенено	2	0	9	2
освещено	195	86	61	4

Возникает вопрос, какие же силы препятствуют движению продуктов ассимиляции в соседние участки листовой пластинки? Почему не поддерживается жизнь листовой ткани ассимилятами, вырабатываемыми рядом расположенными клетками? Вряд ли это определяется специфическим устройством проводящих путей листа, по которым ассимиляты могут двигаться только в одном направлении. По-видимому, вся система фотосинтетического аппарата устроена таким образом, что ассимиляты для поддержания жизнедеятельности листовой пластинки не могут поступать туда, где они обычно образуются. Исключением из этого не являются и молодые листочки, в которых обычно в избытке поступают продукты фотосинтеза. Надо полагать, что и здесь ассимиляты поступают не в места их образования, а туда, где создаются новые ткани и органы, где больше нужен строительный, а не энергетический материал.

В природе листовые пластинки часто находятся в разных световых условиях.

Известно, что между освещенностью листа (до известных пределов) процессом фотосинтеза существует прямая связь. Проведенные нами измерения показали, что на одну часть листовой пластинки солнечные луч падают под углом 90° , а на другие под углами $60-45; 10; 5^\circ$. Некоторая часть листовой пластинки оказывается затененной; она освещается только отраженной и профильтрованной через листья солнечной радиацией. По этой причине процесс фотосинтеза, как было видно из приведенных данных, протекает не с одинаковой активностью.

Изучение вопросов, связанных с оттоком ассимилятов, представляет не только научный, но и большой практический интерес.

Расположение растений на площади, при котором наибольшая часть ассимиляционного аппарата освещалась бы прямыми лучами солнца, будет способствовать увеличению продуктивности растений.

Дальневосточный филиал
Академии наук СССР

Поступило
31 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Ф. Беликов, Физиол. раст., 2, в. 4 (1955). ² S. Aronoff, Plant. Physiology, 30, № 2 (1955). ³ И. И. Гунар, Е. Е. Крастина, Докл. ТСХА, в. 20 (1957). ⁴ А. И. Литвиненко, Агробиология, № 3 (1957). ⁵ А. А. Прокофьев, Л. П. Жданов, А. М. Соболев, Физиол. раст., 4, в. 5 (1957). ⁶ М. Х. Чайлахян, Р. Г. Бутенко, Физиол. раст., 4, в. 5 (1957).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. В. КОЛОБКОВА

АЗОТИСТЫЙ ОБМЕН СОЗРЕВАЮЩИХ СЕМЯН КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 30 XII 1957)

В литературе имеется очень мало исследований, посвященных вопросу азотистого обмена в созревающих семенах кукурузы. Одной из ранних работ является работа Шпитцера с сотр. ⁽¹⁾, нашедших, что при созревании семян кукурузы сначала появляется глютелин, потом глобулин и альбумин и последним — зеин. В 1929 г. А. Щукина ⁽²⁾ проследила изменения общего и белкового азота при созревании кукурузы, причем изменения изучались не только в зерне, но и в стержнях, обертках, пестичных нитях и соломе. Л. Зелени ⁽³⁾, определяя относительные количества белков семян кукурузы

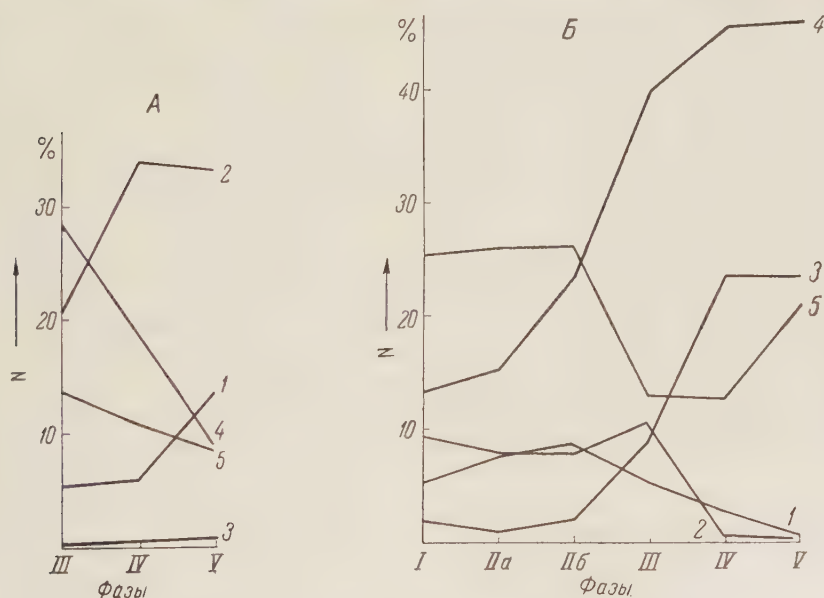


Рис. 1. Изменение содержания азота альбуминов (1), глобулинов (2), зеина (3), глютелинов и остатка (5) в процессе созревания зародыша (А) и эндосперма (Б) кукурузы (в процентах от общего азота). I — завязи, II а и II б — налив, III — молочная спелость, IV — восковая спелость, V — полная спелость.

в различные фазы развития, показала, что глобулин и глютелин синтезируются с относительно одинаковой скоростью в течение всего периода роста. Зеин почти отсутствует в незрелых семенах, но синтезируется с большой скоростью в процессе созревания.

Приведенные данные показывают, что изменению состава и свойств белковых веществ в процессе созревания семян кукурузы посвящено очень мало

Таблица 1

Изменение содержания общего, небелкового, аминного и белкового азота в процессе созревания кукурузы

Объем исследования и фаза спелости	Общий N		Небелковый N			Аминный N			Белковый N		
	в % от абс. сух. вещ.	в мг на эндосперм (1 зародыш)	в % от абс. сух. вещ.	в % от общ. N	в мг на 1 эндосперм (1 зар.)	в % от абс. сух. вещ.	в % от общ. N	в мг на 1 эндосп. (1 зар.)	в % от абс. сух. вещ.	% от общего N	в мг на 1 эндосперм (1 зар.)
Завязь	2,59	9,87	0,92	0,35	35,67	0,33	12,79	0,13	1,66	63,31	0,63
Эндосперм	2,51	8,03	0,98	0,24	38,57	0,38	15,46	0,31	1,54	64,42	1,25
налив	2,34	4,02	0,48	0,84	20,31	0,17	7,18	0,30	1,86	79,68	3,28
молочная	1,47	4,35	0,23	0,66	15,26	0,09	6,30	0,28	1,25	84,73	3,69
восковая	1,75	2,62	0,05	0,08	2,87	0,02	1,03	0,03	1,69	97,00	2,54
полная											
Зародыши	3,04	0,40	0,94	0,12	30,85	0,28	9,34	0,04	2,11	69,34	0,28
молочная	2,40	0,61	0,47	0,12	19,40	0,17	5,00	0,04	1,90	79,46	0,49
восковая	2,57	0,57	0,50	0,11	19,49	0,04	1,63	0,01	2,07	80,58	0,46
полная											

работ и совершенно отсутствуют отдельные исследования таких изменений в столь отличных по своему физиологическому значению частях зерна, как зародыш и эндосперм.

В связи с этим интересно было проследить: 1) изменение азотистых веществ на различных фазах созревания зародыша и эндосперма кукурузы, 2) изменения состава и свойств белков и 3) изменения состава свободных аминокислот.

Материалом служили созревающие семена кукурузы сорта Подмосковская, вызревающие в местных условиях. Семена собирались в различные периоды зрелости: 1) неопыленные завязи, 2) налив, 3) молочная спелость, 4) восковая спелость и 5) полная спелость; начиная с молочной спелости, все определения производились отдельно в зародышах и эндоспермах.

Определения общего азота проводились микрометодом Кьельдаля, небелкового азота — тем же методом в растворе после удаления белков 2,5% трихлоруксусной кислотой. Белковый азот определялся по разности между общим и небелковым азотом. Аминный азот определялся в водных вытяжках по Попу и Стивенсу (4).

Результаты исследований (табл. 1) указывают на повышенное содержание общего азота на ранних фазах развития зерна, что объясняется, очевидно, тем, что ткани зерна в этот период обладают молодыми тонкостенными клетками, наполненными протоплазмой. В дальнейшем наблюдается уменьшение содержания общего азота, связанное с энергичным отложением в зерне углеводов. Для созревающих зародышей и эндоспермов характерным является также уменьшение количества низкомолекулярных азотистых веществ (пептидов и аминокислот) и увеличение количества высокомолекулярных (белков). При этом надо отметить, что даже

во вполне созревших зародышах и эндоспермах (в первых больше, чем во вторых) остается некоторое количество свободных низкомолекулярных азотистых веществ.

Для выделения фракций альбуминов, глобулинов, зеина и глютелинов был использован метод последовательного извлечения семян, основанный на различной растворимости этих белков в различных растворителях: солях, спирте и щелочи ⁽⁵⁾, — с последующим определением азота в полученных экстрактах (рис. 1).

В период созревания в зародышах кукурузы (рис. 1, А) наблюдаются процессы, противоположные тем, которые происходят при созревании эндоспермов. Так, в зародышах кукурузы преобладающими белками являются глобулины, содержание которых увеличивается в процессе созревания. Обнаружено также довольно большое количество альбуминов, особенно в зрелых зародышах. Содержание глютелинов, высокое в молочной спелости, сильно уменьшается к полной спелости. Кроме того, зародыши кукурузы характеризуются крайне незначительным содержанием зеина чуть увеличивающимся при созревании. Сильно уменьшается количество неэкстрагируемого азота — так называемый азот остатка.

В отличие от зародышей, главную массу белков эндоспермов кукурузы (рис. 1 Б) составляют щелочнорастворимые белки — глютелины, содержание которых резко увеличивается при созревании. К полной спелости увеличивается и количество зеина, а количество глобулинов и альбуминов сильно уменьшается. Здесь интересно обратить внимание на то обстоятельство, что ход кривых изменений содержания зеина и глобулина, а также глютелина и альбумина, начиная с молочной спелости, является как бы зеркальным отображением друг друга; это позволяет заключить, что увеличение содержания зеина и глютелина происходит за счет уменьшения содержания глобулинов и альбуминов.

Таким образом, в процессе созревания зародышей и эндоспермов наблюдаются значительные изменения в растворимости белковых веществ, вследствие чего меняется соотношение отдельных белковых фракций. В зародыше наблюдается увеличение водо- и солерастворимых белков, главным образом за счет увеличения фракции глобулинов, и резкое уменьшение глютелинов — щелочнорастворимых белков.

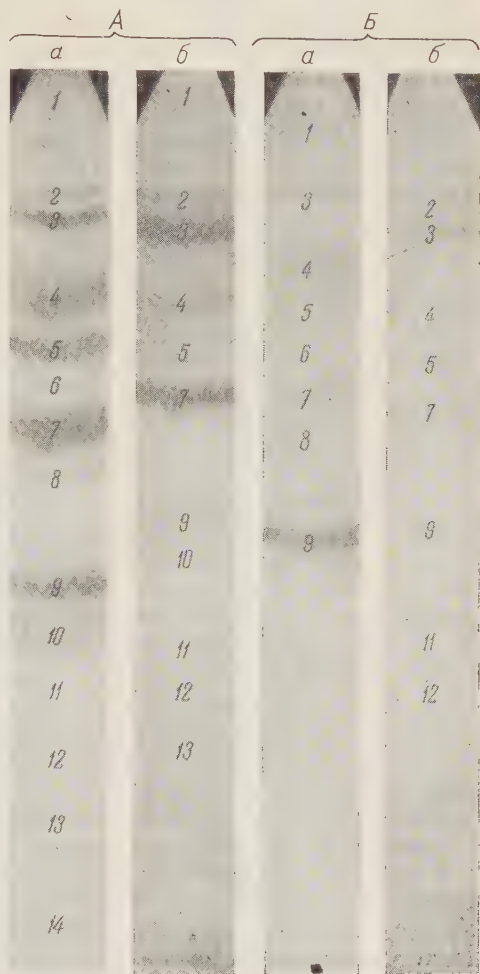


Рис. 2. Хроматограммы аминокислот. А — зародыш, Б — эндосперм; а — молочная спелость, б — полная спелость. 1 — цистеин, 2 — лизин — гистидин, 3 — аргинин, 4 — серин, 5 — аспарагиновая кислота, 6 — гликокол, 7 — глютаминовая кислота, 8 — глюталин, 9 — аланин, 10 — пролин, 11 — тирозин или α -аминомасляная кислота, 12 — триптофан, 13 — валин, 14 — лейцин

В эндосперме, наоборот, понижается содержание водо- и солерастворимых белков за счет уменьшения как небелковой фракции азота, так и фракций альбуминов и глобулинов и увеличивается содержание спирто- и щелочерастворимых фракций азота, в которых последний в общей сложности начинает составлять больше $\frac{2}{3}$ всего азота эндосперма.

Такие резкие отличия в составе белковых фракций зародыша и эндосперма указывают на большие различия в белковом обмене, связанные с различной физиологической ролью этих двух частей семени.

И в отношении аминокислотного обмена созревающие зародыши и эндоспермы резко отличаются друг от друга.

Экстракты для определения аминокислот готовились по методике, указанной в работе (6). Разделение аминокислот производилось на одномерных нисходящих хроматограммах по методу (7).

Изменения концентраций аминокислот и амидов во время созревания, как показывают хроматографические исследования, настолько отчетливы, что они могут быть обнаружены без точного количественного анализа (рис. 2).

Проведенные исследования показали, что качественный состав и количественные соотношения свободных аминокислот различны в разных частях и в разные фазы спелости кукурузы. Наибольшее количество свободных аминокислот было обнаружено в зародышах молочной спелости. По сравнению с эндоспермами, в зародышах концентрация некоторых аминокислот, например серина, аспарагиновой и глутаминовой кислот и аланина, в 3—4 раза превышала таковые в эндоспермах. Но главным отличием зародыша от эндосперма служило присутствие в первом очень больших количеств пролина и полное его отсутствие во втором. Такое различие может объясняться или очень быстрым использованием пролина в эндосперме в процессе синтеза белков, или же его особой ролью в репродуктивных органах, так как, помимо зародышей, он найден в больших количествах в пыльце трав(8).

При созревании происходит снижение содержания всех аминокислот. Некоторые из них, например, гликокол, глутамин и лейцин, исчезают полностью, концентрации других уменьшаются до следов. Но в противоположность эндоспермам, даже во вполне созревшем зародыше, как самой важной части зерна, способной к самостоятельному дальнейшему развитию, остается еще большое число свободных аминокислот (до 11), например аргинин и глутаминовая кислота, в довольно высоких концентрациях.

Указанные выше качественные и количественные различия в содержании свободных аминокислот в зародыше и эндосперме говорят о различиях в их белковом обмене. Полученные результаты по определению белковых фракций в зародышах и эндоспермах подтверждают это предположение: в эндоспермах синтезировались и накапливались в зрелом состоянии главным образом запасные белки типа зеина и глютелинов. В зародышах же белки были представлены преимущественно глобулинами и альбуминами.

Главный ботанический сад
Академии наук СССР

Поступило
26 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Spitzer, R. H. Carr, W. J. Epple, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1212 (1919).
² А. Щукина, Научно-агроном. журн., № 2, 133 (1929). ³ L. Zeleny, Cereal Chem., **12**, № 5, 536 (1935). ⁴ С. Г. Поре, M. F. Stevens, Biochem. J., **33**, № 7, 1070 (1939).
⁵ Т. Б. Осборн, Растительные белки, 1935. ⁶ Н. А. Кудряшова, Е. В. Колобова, ДАН, **91**, № 6, 1365 (1953). ⁷ F. Reindel, W. Hoppe, Naturwiss., **8**, 245 (1953). ⁸ N. O. Bathurst, J. Exp. Bot., **5**, № 14, 253 (1954).

А. В. МИШИН

ВЛИЯНИЕ ФИТОНЦИДОВ НА ДВИГАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КЛЕЩА *IXODES PERSULCATUS* P. SCH.

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 12 II 1958)

Действие фитонцидов многоклеточных животных изучено далеко недостаточно. Скорость отмирания иксодовых клещей, главным образом в личиночной фазе, исследовал Н. О. Оленев ⁽²⁾. Как и многих других авторов, Н. О. Оленева в данном случае интересовала только задача отыскания инсектицидов и акарицидов.

Как известно, трудность истребительных мероприятий в отношении таких клещей, как *Ixodes ricinus* или *Ixodes persulcatus*, заключается в отсутствии хороших акарицидов, а в сложности обработки акарицидами природных клещевых очагов, занимающих обычно весьма большие территории.

Если, как установил Б. П. Токин, способность продуцировать летучие фитонциды широко распространенное явление и если некоторые фитонциды оказываются чрезвычайно токсичными даже для таких высокоорганизованных животных, как членистоногие, то можно предположить, что организмы, вынужденные обычно находиться в силу своих экологических особенностей в зоне влияния фитонцидов, — в ходе эволюции выработали дифференцированное отношение к этим влияниям, определяющее их поведение.

Как известно, физиологическим состоянием клеща определяются многие важные особенности эпидемиологии клещевого энцефалита, связанные как с поведением клеща (активность, выбор исходной точки для нападения на хозяина и т. д.), так и с условиями репродукции в его организме вируса — возбудителя энцефалита.

В природных условиях физиологическое состояние клещей постоянно меняется по фазам развития клещей, в зависимости от состояния их насыщения, а также — в соответствии с сезонным и суточным ритмом — в зависимости от температуры внешней среды, относительной влажности, радиации, спектрального состава света и, наконец, под влиянием исходящих из растений фитонцидов.

В качестве первого этапа при разработке поставленной нами проблемы «фитонциды и клещи» мы поставили себе задачу установить отношение клеща *I. persulcatus* к различным фитонцидам, в первую очередь к фитонцидам растений, обычно встречающихся в природных клещевых очагах. Разработанная с этой целью методика исследования представляет применение принципа ольфактометра. Т-образная трубка диаметром 1,5 см и длиной 30 см, градуированная через 1 см (рис. 1), соединялась срединной отводкой с водоструйным насосом. С одного конца трубки вставлялся патрон из металлической сетки, содержащий свежерастертые листья испытуемого растения, а с другого конца — другой такой же патрон, содержащий слегка увлажненные комочки ваты. Клещи по 10—15 шт. запускались в трубку через срединную отводку, для чего каждый раз приходилось снимать с отводки резиновую трубку, ведущую к водоструйному насосу. При включении водоструйного насоса воздух в трубке протягивался очень слабо.

Все клещи, участвовавшие в эксперименте, были выведены из предшествовавших фаз, питавшихся в лабораторных условиях на белых мышах;

голодные клещи имели возраст от 4 до 8 мес. от момента линьки. Стол, где во время эксперимента на серой бумаге в горизонтальном положении находилась трубка с клещами, равномерно освещался электрическим светом в 100 ± 10 люксов. Температура воздуха во время опыта колебалась в пределах $18-20^\circ$.

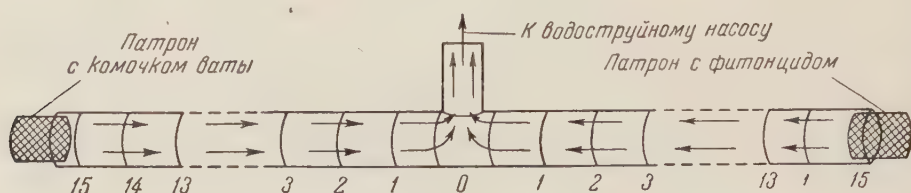


Рис. 1

По окончании экспозиции, продолжавшейся для каждой группы клещей 10 минут, регистрировалось расстояние, на которое каждый клещ удалился от места старта, принимавшегося за нуль; перемещение в сторону фитонцида отмечалось со знаком плюс, а в противоположную — со знаком минус.

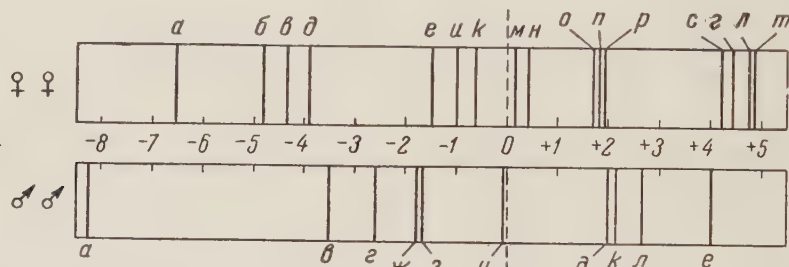


Рис. 2. Спектр фитопреферендума для клещей *Ixodes persulcatus* (через 10 мин. после начала воздействия фитонцидами). а — *Sambucus sibirica*, б — *Abies sibirica*, в — *Betula pubescens*, г — *Urtica dioica*, д — *Aegopodium podagraria*, е — *Ranunculus acer*, ж — *Populus tremula*, з — *Juniperus communis*, и — *Picea excelsa*, к — *Orobis vernus*, л — *Tilia parvifolia*, м — *Pulmonaria officinalis*, н — *Taraxacum officinale*, о — *Chelidonium majus*, п — *Anemone nemorosa*, р — *Lonicera xylostea*; с — *Dryopteris filix mas*, т — *Evonymus verrucosus*

Для оценки отношения клещей к тому или иному фитонциду приходилось для каждого растения делать от 8 до 12 закладок клещей с тем, чтобы общее число находившихся под опытом клещей было достаточным для вариационно-статистической обработки. Показателем, характеризующим отношение клещей к тому или иному фитонциду, служило средне-арифметическое значение для всех клещей, подвергавшихся воздействию фитонцидов.

Опыты проводились отдельно с самками и самцами клещей. Всего нами были изучены фитонциды 26 видов растений, из которых шесть древесных, три кустарниковых и девять трав, обычно встречающихся в природных очагах клеща. Средние показатели распределения голодных клещей самок на 10-й минуте колеблются для разных фитонцидов от $+4,78$ см (бересклет бородавчатый) до $-6,53$ см (бузина). Средние показатели распределения голодных самцов колебались от $+3,47$ см (сирень) до $-8,21$ см (бузина).

Для фитонцидов отдельных растений эти средние имеют следующие значения (табл. 1).

Если из этого списка исключить акацию, сирень, ясень, иргу — виды растений, не встречающихся в биотопах клеща *Ixodes persulcatus*, а также чуждые клещу луковицы лука, чеснока и кожицу лимона, то оставшиеся виды растений можно представить в виде спектра клещевого фитопреферендума (рис. 2).

Таблица 1

Название растения	♀ ♀		♂ ♂	
	Число клещей под опытом	Среднее расст. перемещения клеща, см	Число клещей под опытом	Среднее расст. перемещения клеща, см
Бересклет бородавчатый (листья)	105	+4,78	—	—
Липа мелколистная (листья)	161	+4,76	111	+2,64
Крапива двудомная (листья)	140	+4,41	127	-2,56
Папоротник мужской (листья)	160	+4,20	—	—
Жимолость обыкновенная (листья)	127	+1,88	—	—
Ветреница дубровая (листья)	128	+1,81	—	—
Чистотел большой (листья)	129	+1,71	—	—
Одуванчик (листья)	134	+0,40	—	—
Медуница лекарственная (листья)	107	+0,16	—	—
Чина весенняя (листья)	173	-0,64	136	+2,15
Акация желтая (листья)	97	-0,78	—	—
Ель обыкновенная (хвоя)	186	-0,98	108	-0,03
Лютик едкий (листья)	141	-1,49	134	+4,01
Сирень обыкновенная (листья)	109	-1,84	161	+3,47
Ясень (листья)	148	-3,11	—	—
Сныть обыкновенная (листья)	156	-3,90	130	+2,01
Береза пушистая (листья)	111	-4,34	111	-3,50
Ирга обыкновенная (листья)	136	-5,85	127	+2,40
Лук репчатый (луковица)	102	-6,40	99	-0,37
Бузина сибирская (листья)	166	-6,53	164	-8,27
Чеснок (луковица)	116	-8,51	104	-7,03
Пихта сибирская (хвоя)	112	-4,83	—	—
Можжевельник обыкновенный (хвоя)	—	—	112	-1,65
Лимон (кожица)	—	—	114	-5,52
Осина (листья)	—	—	111	-1,76
Контроль	117	-0,43	143	-0,72

Из числа исследованных фитонцидов 12 были изучены с точки зрения их влияния на поведение как самок, так и самцов. Отношение к одному и тому же фитонциду самок и самцов оказывалось иногда резко различным. Так, на крапиву самки реагируют резко положительно (+4,41), а самцы отрицательно (-2,56). На иргу, сныть и сирень, наоборот, самки реагируют отрицательно, а самцы положительно. Для ирги средние показатели составляют -5,85 (♀ ♀) и +2,40 (♂ ♂), для сныти соответственно -3,90, +2,01, для сирени -1,84, +3,47. На некоторые фитонциды реакция самцов и самок характеризуется одинаковым знаком, но разной интенсивностью. Так, на фитонциды лука самки реагируют резко отрицательно, а у самцов реакция близка к нейтральной (-0,37).

В дополнительном подобном опыте весной 1955 г., когда клещам вместо фитонцидов был предложен эфир фталевой кислоты — диметилфталат, применяющийся как отпугивающее многих кровососущих членистоногих, все голодные клещи (выведенные из нимф осенью предшествующего года) реагировали, как и следовало ожидать, отрицательно, но самки значительно сильнее самцов. На 10-й минуте опыта средняя величина для самок оказалась -7,0, а для самцов -2,24.

Знание шкалы клещевого фитопререферендума имеет и практическое значение; оно дает ориентировку при визуальном обследовании распределения клещей как при инвентаризации природных очагов, так и при полевых экологических исследованиях. Кроме того, эти данные могут быть использованы в походных условиях работниками лесоустроительных и геологических партий и т. п., когда нередко приходится использовать различные растения в качестве подстилки при остановках на ночлег или на дневной отдых.

Поступило
9 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Н. Токин, Фитонциды, 1948. ² Н. О. Оленев, ДАН, 71, № 6 (1950).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. ВОЙТКЕВИЧ и А. И. БУХОНОВА

**ГИПЕРСЕГМЕНТАЦИЯ ЯДРА НЕЙТРОФИЛОВ
В РАНЕВОМ ЭКССУДАТЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГОРМОНА
КОРЫ НАДПОЧЕЧНЫХ ЖЕЛЕЗ И ЛУЧИСТОЙ РАДИАЦИИ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 10 I 1958)

В настоящем сообщении приводятся данные о влиянии рентгеновской радиации, как чрезвычайного раздражителя, и гормона коры надпочечников (введенного извне кортизона или поступающего из собственных надпочечников, активизированных адренокортикотропным гормоном гипофиза — АКТГ) на первый этап воспалительной реакции, проявляющейся в экссудации и выселении специальных лейкоцитов крови в очаг повреждения.

Первая группа опытов была проведена на 22 белых крысах (вес 100—120 г) и 30 морских свинках (средний вес около 450 г). Половина животных каждого вида подвергалась рентгеновскому облучению: крысы — 300 г и 500 г, морские свинки 500 г. У подопытных и контрольных животных на боковой поверхности тела производилось удаление стандартных по локализации и размерам участков кожи (крысы 1×1 см, морские свинки 2×2 см). Перед операцией кожа тщательно выбривалась, нанесение ран производилось при соблюдении необходимых правил асептики и антисептики; специальная стерильная вазелиновая повязка обеспечивала условия для сохранения клеток экссудата на поверхности раны, дополнительная марлевая повязка, закреплявшаяся коллодием, исключала возможность травмирования области раны. С открытой раневой поверхности через 4, 24, 48 и в отдельных случаях через 72 часа после операции брались стандартным приемом отпечатки⁽²⁾. Для проведения необходимых сопоставлений одновременно приготавливались по обычной методике мазки крови, бравшейся непосредственно из сосудов. Реакция клеток крови на рентгеновское облучение неоднократно изучалась другими авторами^(3,4).

Ограничивая задачу данной работой, мы не рассматриваем здесь всей совокупности изменений воспалительного процесса и последующей регенерации покрова, что явится в дальнейшем предметом самостоятельных сообщений, а фиксируем основное внимание на реакции специальных лейкоцитов в раневом отделяемом. В отпечатках раневого экссудата, а также и в мазках крови подсчитывалось число клеток различных категорий; особое внимание обращалось на состояние, форму и размеры нейтрофилов, форму, размеры и число сегментов ядер последних. При этом учитывался методический опыт авторов, изучавших влияние рентгеновского облучения на форменные элементы крови^(1,4).

Под влиянием рентгеновской радиации, имевшей место за три дня до нанесения ран, у белых крыс и морских свинок наряду с ослаблением экссудации уменьшается общее число нейтрофилов, выселяющихся в очаг повреждения. Такое явление отмечается не только на первых этапах воспалительной реакции, но и в более поздние сроки. Число сегментов ядер в специальных лейкоцитах экссудата через сутки после нанесения ран увеличивается в среднем на два сегмента у белых крыс и на меньшую величину у морских свинок. Разница по этому показателю

между контрольными и подопытными животными является биометрически достоверной. Вариабильность в числе сегментов ядра в условиях облучения заметно повышается: у облученных белых крыс от 5 до 10 сегментов, у контрольных — от 4 до 8 сегментов; у облученных морских свинок от 4 до 10 сегментов, у контрольных — от 4 до 7 сегментов (данные для отпечатков, взятых через 24 часа от момента нанесения ран). Аналогичные данные были получены и для других сроков исследования. Таким образом, гиперсегментация ядер, отмечавшаяся ранее для нейтрофилов крови в качестве характерного эффекта рентгеновского облучения (^{1,3,4}), установлена и для специальных лейкоцитов раневого отделяемого. Сдвиг средней величины соответствующего показателя вправо, вариабильность в числе и форме сегментов были у белых крыс более значительными, чем у морских свинок.

Во второй группе опытов, проведенных на 26 белых крысах (средний вес 140 г) и 57 морских свинок (450 г), изучено влияние кортизона (по 5 мг на животное ежедневно) и АКТГ (по 5 единиц); 13 морских свинок и 6 белых крыс препаратов не получали, являясь контролем. Введение препаратов начиналось за три дня до нанесения ран и производилось дважды в сутки; каждый раз препараты вводились за 4 часа до взятия отпечатка с поверхности раны. Раны наносились на правом боку: у белых крыс размером 1×1 см, у морских свинок 2×2 см.

В первый же срок, через 4 часа после нанесения ран, в опытных сериях отмечается значительное снижение количества выселившихся в раневой экссудат нейтрофилов: контрольные крысы 62, кортизон 34, АКТГ 29; контрольные морские свинки 115, кортизон 72, АКТГ 27 (каждая цифра представляет суммарное число нейтрофилов в 10 полях зрения микроскопа при иммерсионном увеличении). Индивидуальные колебания в числе нейтрофилов в контрольных и опытных группах были не велики в связи с генетической однородностью, одинаковым возрастом и тождеством условий содержания. Трансгрессии индивидуальных показателей между контрольными и опытными животными не наблюдалось. Разница в проведенных выше средних величинах весьма значительна в первый период экссудации.

В опыте на крысах отмечена статистически достоверная разница в числе сегментов ядер в обеих опытных сериях в сравнении с контрольной, сохранявшаяся в течение всего опыта (табл.1).

Для контрольных белых крыс вариации в числе сегментов ядер нейтрофилов невелики: от 3 до 7, при средней величине 5,19 (на отпечатке от каждого животного учитывалось по 100 нейтрофилов). Под влиянием кортизона число сегментов увеличивается в среднем до 6,46, при вариации от 4 до 9. Аналогичный сдвиг отмечен и под влиянием АКТГ.

Разница между обеими опытными сериями, а также между ними и контролем заметно усилилась через 24 часа. Под влиянием кортизона число сегментов в ядрах нейтрофилов колебалось от 6 до 13; средняя величина 8,61. Менее значительным оказалось влияние АКТГ; данные для этой серии занимают промежуточное положение между данными двух других серий (рис. 1 и 2). В отпечатках, взятых через 48 час., различия по тем же признакам между контролем (среднее 6,43) и серией с кортизоном (среднее 7,67) сохраняются. Коэффициент вариабильности числа сегментов незначителен у наших подопытных животных, и он уменьшается в обеих опытных сериях в более поздний срок наблюдений.

Здесь уместно отметить, что нанесенная рана является дополнительным раздражителем, отражающимся в некоторой степени и на сегментации нейтрофилов раневого экссудата. У контрольных животных, не получавших препаратов, характеризовавшихся как раз наименьшей вариабильностью интересовавшего нас признака, среднее число сегментов в рядах нейтрофилов у одних и тех же животных постепенно возрастало: через 4 часа 5,19, через 24 часа 5,78, через 48 часов 6,43. Данные по этим срокам (табл. 1) указывают на достоверность увеличения сегментации

нейтрофилов по мере увеличения времени от момента нанесения ран. В экспериментах на морских свинках во все сроки было отмечено менее значительное увеличение числа сегментов в ядрах нейтрофилов

Таблица 1

Показатели биометрической обработки данных о сегментации ядер нейтрофилов в раневом экссудате белых крыс в разных экспериментальных условиях ($n=100$)

Время после нанесения ран, час.	Серия	M	m	$M - M_1$	$\sqrt{m^2 + m_1^2}$	Отн.	V
4	Контроль	5,19	0,102	—	—	—	19
	Кортизон	6,46	0,123	1,27	0,17	7,5	19
	АКТГ	6,43	0,124	1,24	0,16	7,8	20
24	Контроль	5,78	0,101	—	—	—	20
	Кортизон	8,61	0,139	2,83	0,17	16,7	16
	АКТГ	7,00	0,129	1,22	0,16	7,6	18
48	Контроль	6,43	0,091	—	—	—	14
	Кортизон	7,67	0,112	1,24	0,14	8,9	15
	АКТГ	6,88	0,090	0,45	0,13	3,4	13
4	Контроль	5,19	0,102	—	—	—	19
24	Контроль	5,78	0,101	0,59	0,14	4,2	18
48	Контроль	6,43	0,091	1,24	0,13	9,5	14

нальных препаратов мы руководствовались многократно проверенными данными других авторов (^{9,10,12}). Видовые особенности морских свинок проявились в том, что между действием кортизона и АКТГ вовсе не обнаружилось разницы в сегментации ядер нейтрофилов в раневом отделяемом.

Разница в действии кортизона и АКТГ наиболее четко выявилась как раз в опытах на белых крысах. Именно на этих животных введенный извне кортизон оказал наиболее значительное влияние на морфофункциональные признаки нейтрофилов, чем собственное гормональное начало коры надпочечников, активизированных под влиянием АКТГ.

В нейтрофилах мазков крови отмечено небольшое увеличение в числе сегментов, но оно сравнительно невелико и имело место преимущественно у животных, получавших кортизон.

Приведенные данные показали, что повышение в организме концентрации гормона коры надпочечных желез, имеющее место под влиянием чрезвычайного раздражителя или при введении кортизона, усиливает в короткий срок сегментацию ядер нейтрофильных лейкоцитов. Такое явление мы особо подчеркиваем, поскольку ранее в литературе оно специально не отмечалось. Из последних эндокринологических исследований известно, что увеличение количества нейтрофильных лейкоцитов в крови столь же характерно для действия кортизона, как и уменьшение числа эозинофилов (^{5,6}). В раневом же экссудате, по нашим наблюдениям, количество специальных лейкоцитов, напротив, значительно снижается, особенно в на-



Рис. 1. Форма ядер нейтрофилов в разных условиях (через 24 часа после нанесения ран). а — контроль, б — кортизон, в — АКТГ

чальном этапе воспалительной реакции, что находится, очевидно, в связи с понижением проницаемости стенок кровеносных сосудов под влиянием кортизона или АКТГ^(7,8,11).

Изменение формы и сегментации ядра нейтрофилов нередко связывают с возрастом клетки: юные формы не сегментированы, но по мере дифференровки происходит сегментация. Сегментацию ядер нейтрофилов И. И. Мечников рассматривал как приспособление, обеспечивающее проникновение этих клеток через стенки капилляров. Понижение проницаемости стенок сосудов в наших экспериментальных условиях могло оказать свое влияние на интенсивность перешнуровки ядер специальных лейкоцитов. Гиперсегментация ядер является отражением увеличения общей поверхности ядерного вещества и усиления взаимодействия последнего с цитоплазмой, что указывает на усиление обменных процессов в клетке. Состояние ядерного вещества, окрашиваемость хроматина и тождество морфологических признаков последующей естественной физиологической дегенерации нейтрофилов у контрольных и подопытных животных не дают нам оснований рассматривать гиперсегментацию ядер только в качестве регрессивного признака в жизнедеятельности специальных лейкоцитов. Следовательно, у нас нет основания принять безоговорочно заключение А. П. Егорова и В. В. Бочкарева⁽⁴⁾, что «остановка трансформации ядра на стадии митоза и уплотнения хроматина ведет к образованию гиперсегментированных нейтрофилов». Возможно, что такое объяснение может быть отнесено только к результатам действия радиации. Вместе с тем мы разделяем мнение названных автором о том, что число сегментов в ядрах специальных лейкоцитов не следует рассматривать только в качестве показателя их возраста. Наши данные являются новым подтверждением того, что гиперсегментация ядер нейтрофилов является внешним проявлением физиологических сдвигов в клетке — показателем интенсификации метаболизма как частной реакции на значительные неблагоприятные для организма воздействия.

Воронежский медицинский
институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. П. Брюллова, Вестн. рентгенол. и радиол., 2, 3—4, 244 (1924). ² А. И. Буконова, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, № 3, 81 (1956). ³ Р. И. Гуревич, Вестн. рентгенол. и радиол., 20, 1, 51 (1938). ⁴ А. П. Егоров, В. В. Бочкарев, Кроветворение и ионизирующее излучение, М., 1955. ⁵ К. П. Зак, Тез. докл. научн. сессии, посвящ. пробл. гипофиз—кора надпочечников, М., 1956, стр. 19. ⁶ А. М. Раскин, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, № 1, 69 (1956). ⁷ Н. П. Смирнов, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 10, 28 (1956). ⁸ Н. П. Смирнов, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 11, 12 (1956). ⁹ Н. П. Смирнов, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, № 1, 75 (1956). ¹⁰ Н. А. Скрятова, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, № 2, 72 (1956). ¹¹ F. J. Farggions, Acta allergologica, 7, № 1—2, 112 (1954). ¹² B. N. Spirtos, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 84, № 3, 673 (1953).

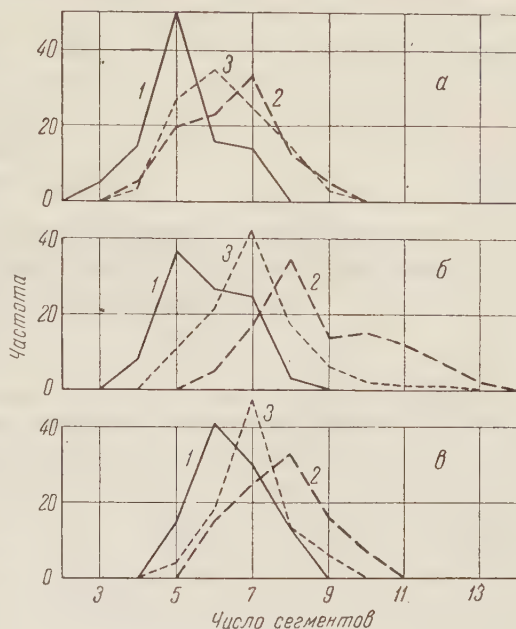


Рис. 2. Вариационные кривые числа сегментов ядер нейтрофилов у белых крыс: 1 — контроль, 2 — кортизон, 3 — АКТГ; а — через 4 часа, б — через 24 часа, в — через 48 час. после нанесения раны

Поступило
5 VII 1957

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. Н. ЖЕДЕНОВ

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ЛЕГКИХ
У ВЫСШИХ ПЛАЦЕНТАРНЫХ ЖИВОТНЫХ И У ЧЕЛОВЕКА
В ИСТОРИЧЕСКОМ ОСВЕЩЕНИИ**

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 14 II 1958)

Основным показателем организации легких является их бронхо-долевая структура. В ходе онтогенеза она, согласно нашим наблюдениям, претерпевает ряд закономерных преобразований, в принципе общих для всех млекопитающих животных, но довольно резко отличающихся у человека⁽³⁻⁶⁾. Последующие работы несколько дополнили эти данные, и в частности, в отношении человека^(2,16).

В результате наших настоящих исследований был выявлен ряд принципиальных особенностей в развитии бронхо-доловой структуры легких у человека, в отличие от таковой у высших плацентарных животных (в том числе и обезьян). Такими особенностями в формировании и развитии легких у человека являются следующие.

I. Рекапитуляция вскоре после закладки долей особой непарной засердечной (добавочной) лопасти в правом легком. В большинстве случаев она формируется у человека в числе первых лопастей при общем дроблении правого легкого (левое в это время еще первично двудольное) и гомологична таковой у животных. Она имеет вид резко выраженного пальцевидного выроста на обычном месте правого легкого; четко выражена — к дл. 9,0 (10,4) мм*. Однако в дальнейшем развитие из нее характерной дольки обычно не наблюдается и зачаток вскоре постепенно редуцируется, превращаясь в неясно выделенную выпуклость, еще обозначенную — при дл. 15 (16,5) мм. В дальнейшем она совсем исчезает — к дл. 17,0 (21,0) мм. Ясные следы этой доли у взрослых могут сохраняться лишь в исключительных случаях, в порядке аномалий, обычно лишь в виде маленького, уплощенно-вытянутого, плохо обозначенного нароста, несущего в большей или меньшей степени соединительнотканые следы границ.

II. Обычно совместная, объединенная в одно целое закладка сразу двух долей: верхушечной (верхней) и сердечной (средней) в левом легком. Граница между ними, как правило, все же проявляется, но только обычно в виде бороздки и слабой вырезки по краю, и лишь изредка — в виде глубокой вырезки (в исключительных случаях может быть даже сквозная щель). Граница между закладками обеих долей на первичной — краниальной части левого легкого четко обозначается с 9,8 (11,7) мм. При этом гомолог сердечной лопасти (каудальный участок) невелик по сравнению с другими долями (он меньше также и закладки одноименной доли в правом легком). Интересно отметить, что вообще расщепление этих долей при обычном ходе долеобразования у других плацентарных происходит в последнюю очередь. Подразделенность этих обеих лопастей у человека исчезает к 16—18 (20 —

* Здесь и далее указывается затылочно-копчиковая длина зародыша, а в скобках — теменно-копчиковая его длина.

23) мм, и окончательно формируется уже единая доля (отчасти вторичное объединение). Таким образом, можно считать, что, по существу, все же имеется закладка обеих долей, которые, однако, не получают полного своего развития порознь (частичное выпадение рекапитуляции)*. Более глубокое разделение этих лопастей приводит к появлению у взрослых 3-й—сердечной (средней) доли в левом легком, выраженной в весьма различной степени — от сильно развитого язычка верхней доли до самостоятельной лопасти.

III. Наличие в большинстве случаев уже при закладке долей частичного объединения между верхушечной (верхней) и сердечной (средней) долями по их свободному краю в правом легком. В подобных случаях расщепление легкого в этом месте вообще не происходит, что хорошо можно видеть до 9,0 (10,4) мм. При этом, однако, гомолог сердечной лопасти не редуцирован. Обычно слияние происходит на $\frac{1}{3}$ и не превышает $\frac{1}{2}$ длины щели, но изредка оно может быть даже полным. Таким образом, объединение этих долей является врожденным. Оно приводит у взрослых к разным вариациям степени объединения этих долей, вплоть до полного их слияния (не столь редкое наличие билатерально двудолевой структуры легких).

IV. Частое временное проявление в легких особой небольшой парной своеобразной добавочной дольки в области середины длины тупого края легких, которую можно именовать добавочной дорсальной долей (*lobus dorsalis accessorius*)**. Эта долька дополнительная и не закладывается самостоятельно, а возникает за счет полного или частичного косога отщепления выступающих краниодорсальных участков диафрагмальных (нижних) долей. Она часто бывает лишь только намечена и имеет своеобразную архитеконику (базируется на 1-й дорсальной ветви стержневого бронха). Форма ее приблизительно треугольная. Она начинает проявляться гораздо позднее всех других долей, уже на другой стадии развития — начиная с 15 (16,5) мм — и вначале сравнительно велика, составляя около $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ диафрагмальной доли. Дорсальная долька может быть или намеченной только подплеврально, или отщепленной не полностью — отделенной щелью только с переднего края (чаще), или, наконец, полностью отщепленной (сравнительно редко). Долька чаще проявляется в правом легком и реже — в левом, редко — билатерально. В дальнейшем она вскоре исчезает, срастаясь вновь с собственно диафрагматической долей: к 22 (28) мм в левом легком и к 25 (33) мм — в правом. Однако ее остатки часто сохраняются пожизненно, будучи выраженными в той или другой степени (обычно — только следы дольки, намеченной косога неполной щелью); изредка может сохраняться долька в обособленном виде***.

V. Формирование различных исторически обособленных типов долевога строения легких, возникающих в результате сочетания различных вариаций при вышеуказанном формировании лопастей в левом и правом легких и получающих свое окончательное оформление у взрослых⁽³⁾.

* Следует отметить, что отсутствие полного расщепления закладок указанных долей наблюдается при значительных вариациях и у некоторых животных; однако во взрослом состоянии у них имеются выраженные, хотя и сильно слитые, обе лопасти (например, у свиней, отчасти — у жвачных).

** Эта долька идентична «lobus posterior» прежних авторов или «задней средней доле» ряда современных авторов.

*** Подобная дорсальная долька особо характерно проявляется в развитии легких у собак: почти во всех случаях полностью отщеплена и сохраняется длительное время, а во взрослом состоянии оставляет глубокие следы (намечена) в 81,7% (?). Ее следы во взрослом состоянии встречаются и у других животных (среди хищных — у волков, изредка у львов, а также изредка среди обезьян и др.). У кошек дорсальная долька эмбрионально не возникает.

VI. Своеобразие общей формы легких у человека вскоре после долеобразования. Начиная с 9,8 (11,7) мм, — легкие уже значительно укорочены и расширены, в целом имеют четырехугольноподобную форму. Обращает на себя внимание очень слабое развитие в это время верхушечных долей, но значительное развитие диафрагматических долей, вытянутых назад и имеющих в первое время даже приостренные концы. Однако затем последние постепенно, в связи с ростом легких и выполнением ими грудной полости, принимают резко укороченную форму (упираются в резко выступающий купол диафрагмы). Позднее — еще эмбрионально и затем постэмбрионально происходит усиленное развитие и рост верхушечных долей в силу опускания сердца и редукции тимуса, вследствие уплотнения купола диафрагмы (в соответствии с редукцией огромной вначале печени).

VII. Резко выраженная асимметрия массы легких в пользу правого эмбриональный период (особенно вначале) по сравнению с легкими взрослых. У плодов длиной от 2,0 до 11,0 (2,5—14,5) см — она составляет 1,25—1,36 — в малой зависимости в это время от возраста.

VIII. Более ускоренный темп начального развития легких и их долеобразования у человека по сравнению с таковыми у животных.

У животных, и в частности у домашних, формирование и развитие легких, несмотря на общие основные принципы, довольно резко отличаются от таковых человека (1, 4, 5, 7-9, 13, 17, 18).

Переходная картина в форме и долевой структуре легких от животных к человеку обнаруживается у узконосых обезьян: в порядке видовых и частых внутривидовых (индивидуальных) вариаций у них наблюдается постепенный процесс прогрессивного слияния верхушечной и сердечной долей в левом легком и редукция засердечной лопасти в правом (3, 5).

Все указанные особенности в развитии легких у человека ведут к прогрессивному установлению у него симметрично двудолевой структуры легких. При этом выделенные диафрагматические доли резко обособлены сквозными косыми щелями от смежных и в норме не срастаются значительно. Очевидно, это находится в связи со своеобразным, поэтажным, положением парных долей легких по отношению друг к другу (род своеобразных внутрилегочных «суставов»), покоящихся на уплотненном куполе диафрагмы и резко изменяемых в статике и динамике грудной клетки. Особенности дыхательной биодинамики у человека при вертикальном положении тела и свободных грудных конечностях обуславливают это.

По-видимому, довольно частое появление в онтогенезе у человека особой дорсальной дольки, но еще плохо наследственно закрепленной, можно рассматривать как новообразование в его долевой структуре — переход к своеобразной новой четырехдолевой структуре. Она, очевидно, возникает в связи с большой подвижностью у него соответствующего участка грудного отдела позвоночника и становится возможной благодаря наличию в легких человека сильно развитого и утолщенного тупого края (стержневой бронх залегает в легких глубже, чем у животных).

Из вышесказанного вытекает, что условно можно придерживаться принципа четырехзональности в каждом легком (это подтверждается более или менее самостоятельным развитием дорсальной доли), который можно распространить на оба легких (ранняя редукция добавочной засердечной лопасти)*. Однако не следует при этом забывать, что в действительности, а тем более исторически, симметрия не имеет места не только в отношении внешних признаков (асимметрия междолевых щелей), но и внутреннего строения (эпартериальность правого верхушечного бронха). Кроме того,

* В последнее время предложено зоны легкого у человека именовать «lobeloni»: в каждом легком имеется 4 соответствующих «лобелона», включающих всего 12 сегментов (Gargaud, 1955 (12)).

отождествлять между собой зоны легких, отграниченные сквозной щелью т. е. самостоятельные доли, и зоны, отграниченные лишь незначительной соединительнотканной прослойкой, нам кажется даже практически недопустимым.

Подразделение зон, в свою очередь, на более мелкие структурные единицы — сегменты — может быть выведено из характера роста и ветвления первичных боковых бронхиальных ветвей, причем при строгом подходе следует считать, что правое легкое содержит на 1 бронх (и следовательно, на 1 сегмент) больше; этот бронх соответствует остатку редуцированного засердечного бронха (или доле) (¹⁰, ¹⁴).

Одесский сельскохозяйственный институт

Поступило
24 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Б и г д а н, Развитие легких у свиньи в эмбриональном периоде, Диссертация, Одесса, 1952; Тез. докл. научн. конфер. Кишиневск. сельскохоз. инст. (секц. животноводства), 1953. ² П. Я. Г е р к е, Формирование внешнего рельефа легких человека, Сборн. научн. работ Минского мед. инст., 1953. ³ В. Н. Ж е д е н о в, ДАН, **77**, № 5 (1951). ⁴ В. Н. Ж е д е н о в, ДАН, **86**, № 5 (1952). ⁵ В. Н. Ж е д е н о в, Легкие и сердце животных и человека, М., 1954. ⁶ В. Н. Ж е д е н о в, Тр. 1. Всесоюзн. совещ. эмбриологов, Л., 1956. ⁷ В. П. Л у к ь я н о в а, Развитие долевого строения легких в онтогенезе у собак, Диссертация, Одесса, 1952; ДАН, **105**, № 4 (1955). ⁸ В. В. М о р о з о в, Тр. 4 Одесск. биоморфол. конфер., 1958. ⁹ Г. А. Ш м и д т, Эмбриология животных, ч. II, 1953. ¹⁰ E. A. B o y d e n, Segmental anatomy of the lungs, N. Y., 1955. ¹¹ J. B r o m a n, Die Entwicklung der Menschen vor der Geburt, München, 1927. ¹² R. M. G a r r a u d, Res. comm. 6 Congrès fédérat. internat. anat., Paris, 1955. ¹³ G. H j e l m m a n, Morphol. Jahrb., **84**, H. 4 (1940). ¹⁴ F. K o v a t s (jun.), Z. Z s e b ö k, Les fondements anatomo-radiologiques de l'investigation pulmonaire, Paris, 1955. ¹⁵ B. M. P a t t e n, Human Embryology, Philadelphia — Toronto, 1947. ¹⁶ L. Q u e n u, P. Q u e r e u x, Res. comm. 6 Congrès fédérat. internat. anat., Paris, 1955. ¹⁷ A. V i t t u m s, Acta univ. latw. veterin. med. fac., ser. I, 3, 1936. ¹⁸ O. Z i e t z s c h m a n n, O. K r ö l l i n g, Lehrbuch der Entwicklungsgeschichte der Haustiere, Berlin — Hamburg, 1955.

И. М. ГОРБУНОВА и Н. А. РОКОТОВА

УСЛОВНЫЕ РЕФЛЕКСЫ У СОБАК ПРИ МЕСТНОМ БЕТА-ОБЛУЧЕНИИ ОГРАНИЧЕННЫХ УЧАСТКОВ КОЖИ ИЛИ СЛИЗИСТОЙ

(Представлено академиком К. М. Быковым 29 I 1958)

Давно известно, что ионизирующая радиация (в основном изученная на примере рентгеновского излучения) вызывает изменения условнорефлекторной деятельности ($(1^{-3}, 7, 8)$ и др.). Большинство наблюдавшихся разными авторами изменений в условных рефлексах сводится к их угнетению, обнаруживаемому через несколько суток после облучения. Большой латентный период в развитии условнорефлекторных сдвигов оставляет неясным вопрос о непосредственных причинах, их вызывающих.

Анализ описанных в литературе путей исследования действия излучения на условнорефлекторную функцию показывает, что они недостаточны для выяснения нервных механизмов, включающихся в осуществление условнорефлекторных реакций при действии ионизирующей радиации. Как правило, для исследования условных рефлексов при действии излучения применяется общее облучение рентгеновыми лучами. В этом случае при анализе действия ионизирующей радиации на условные рефлексы нельзя получить ответ на вопрос, действует ли облучение на рецепторы, проводники или центры. Кроме того, обычно для исследования условнорефлекторных сдвигов применяются такие дозы облучения, которые вызывают повреждение различных тканей и систем и развитие лучевой болезни. Это обстоятельство также не дает возможности подвергнуть детальному анализу характер рефлекторных реакций.

За последние годы появились исследования реакций нервной системы на излучение, зафиксированные с помощью электрофизиологических методик (регистрация электроэнцефалограммы, запись афферентной импульсации). В них было обнаружено, что реакция на действие ионизирующей радиации развивается с латентным периодом, измеряемым часами и даже минутами (4^{-6}). Такое раннее развитие реакций нервной системы на действие ионизирующей радиации не оставляет сомнений в том, что причиной этих реакций является не косвенное влияние на центральную нервную систему общих патологических сдвигов в организме, а непосредственное воздействие радиации на нервные элементы. Однако вопрос о путях воздействия радиации на нервную систему нельзя считать решенным. Задачей настоящей работы явилось выяснение возможности действия ионизирующей радиации на рецепторные окончания (8).

Работа была проведена на трех собаках с прочными пищевыми двигательнo-секреторными рефлексами. Всем собакам однократно облучали мягкими β -лучами незначительный участок кожи бедра или слизистую отрезка тонкой кишки (у собаки, оперированной по Тири — Велла). В качестве источника излучения применялся плоский аппликатор с β -излучателем P^{32} . Таким образом облучались поверхностные слои кожи, в которых заложены рецепторные окончания. Все остальные ткани не подвергались облучению. Поверхность аппликатора составляла 4 см^2 . Были использованы такие дозы излучения, которые с большой степенью вероятности не могут вызвать повреждения ткани (доза, эквивалентная 2 г). Специальные контрольные опыты показали, что при воздействии такой дозы излучения на кожу или слизистую у животных не наблюдается сдвигов в весе, температуре или поведении; местно иногда наблюдается незначительная гиперемия на 2—3

день после облучения и, по-видимому, зуд на облученном участке, так как подчас собаки расчесывают кожу на этом месте.

У собак были выработаны условные рефлексы на различные раздражители. Среди последних были касалки (кожные, а у одной собаки — кишечная). На место прикрепления одной из них прикладывался аппликатор с целью облучения непосредственно рецепторных окончаний, с которых начинается дуга условного рефлекса на механический раздражитель.

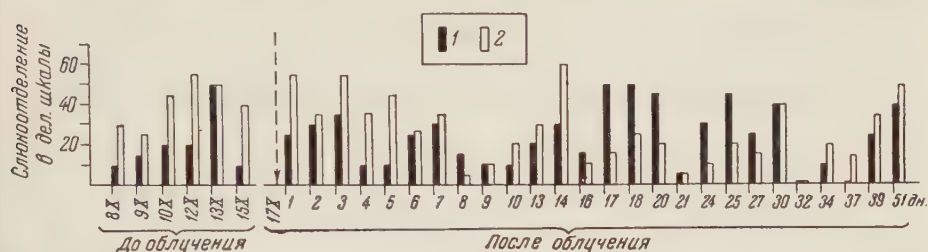


Рис. 1. Динамика условных рефлексов у собаки Сигнала после облучения рецепторов кожи. Вертикальные столбики — суммарные величины положительных условных рефлексов за опыт; кривая — средняя величина латентного периода двигательных условных рефлексов за опыт. Границы фона заштрихованы. Момент облучения обозначен стрелкой

Такого рода экспериментальный прием — воздействие на рецепторную поверхность в том месте, где обычно применяется условный раздражитель — был предложен в свое время Роснером⁽⁹⁾ для изучения изменений высшей нервной деятельности при повреждениях рецепторов кожи и слизистых.

К моменту облучения условные рефлексы у всех собак были равными и постоянными. Отрицательные рефлексы (условные тормозы) были, как правило, абсолютными. Облучение производилось в камере, на станке, непосредственно перед опытом по условным рефлексам. У всех собак в первый час после облучения условные слюнные рефлексы оказались повышенными. У собаки Жулика это повышение составило 160% от исходной величины и сохранилось на следующий день. Слюноотделение резко возросло во второй половине опыта, после применения касалки на облученном месте. У второй собаки, Сигнала, повышение суммарной величины положительных слюнных условных рефлексов достигло 140% по отношению к норме и сохранилось на следующие двое суток. У третьей собаки, Полкана, условное слюноотделение составило 150% от нормы, но это увеличение исчезло к следующему дню. Двигательные компоненты рефлексов сохранились неизменными. Условное торможение у всех собак не нарушалось.

В последующие дни после облучения у всех собак наблюдалась фаза частичного угнетения рефлексов в виде уменьшения условного слюноотделения на положительные раздражители, сопровождавшегося выпадением двигательного компонента некоторых рефлексов. Условное торможение при этом, как правило, оставалось сохранным (рис. 1).

Такова общая картина состояния условных рефлексов. Ее анализ показывает, что повышение рефлексов, наблюдавшееся в первые дни после облучения, происходит главным образом за счет рефлекса с облученной поверхности (рис. 2). На рис. 2 приведены суммарные величины положительных условных рефлексов у Сигнала (верхняя кривая). Там же показаны величины условных рефлексов на механическое раздражение облученного участка кожи (нижняя кривая). Бросается в глаза полное соответствие этих кривых, свидетельствующее о том, что вышеописанные фазы возбуждения и последующего угнетения рефлексов связаны прежде всего с состоянием рефлекса на раздражение облученного участка кожи. В то же время рефлексы на другие раздражители — свет и метроном — в первые 7 дней после облучения не дают отклонений от нормы (рис. 3). Аналогичные фак-

ты были получены в опытах на Жулике и Полкане. У Жулика в день облучения первые раздражители, не связанные с облученным местом, не вызвали никаких отклонений в реакциях. После трехкратного применения

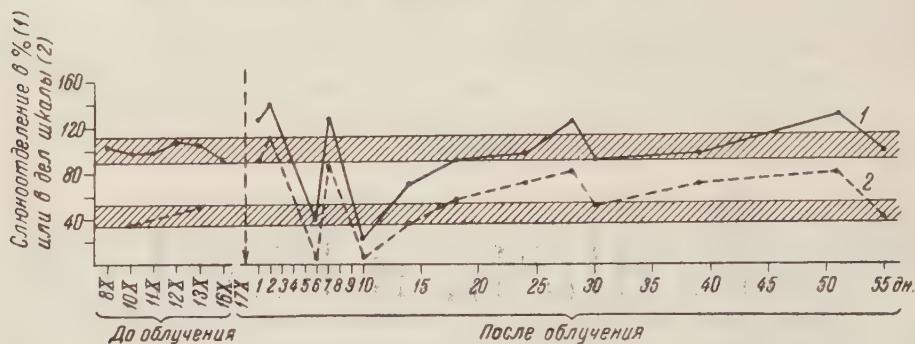


Рис. 2. Сумма секреторных эффектов на положительные условные раздражители и сумма эффектов на раздражение облученного участка кожи у собаки Сигнала: 1 — суммарная величина положительных условных рефлексов за опыт; 2 — сумма рефлексов на касалку за опыт. Остальные обозначения см. на рис. 1

кожной касалки обнаружили симптомы повышено возбужденного состояния рефлекторных реакций: резко возросла секреция слюны на последующие раздражители и появилось обильное слюноотделение в паузах. В первые дни у Жулика наибольшие изменения претерпели кожные рефлексы, в дальнейшем можно было наблюдать изменения рефлексов на свет и метроном в виде извращения силовых отношений между ними. Аналогичное извращение силовых отношений рефлексов на свет и метроном можно

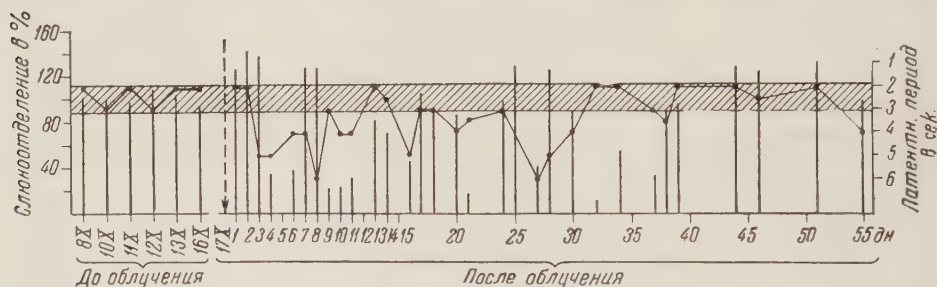


Рис. 3. Величины секреторных ответов на свет (1) и метроном-120 (2) в связи с облучением кожи у собаки Сигнала

было наблюдать и у Сигнала (рис. 3). Эти факты указывают на то, что первичное действие β -излучения захватывает только те рефлекторные структуры, которые берут начало в зоне облучения. Изменения остальных рефлексов носят вторичный характер.

Что касается причин нарушения состояния рефлексов на дистантные раздражители, то здесь, по-видимому, речь идет не только и не столько о действии самого излучения на рефлексы, сколько о влиянии ежедневно применяемого на облученном месте условного раздражителя — касалки. Это хорошо видно из рис. 4, где приведены две кривые. В дни, когда касалка на облученном месте не применялась, сумма условных рефлексов колебалась в пределах фона. В дни, когда опыт начинался с применения касалки на облученном месте, сумма условных рефлексов на положительные раздражители была снижена. Особый интерес представляет резкий подъем величины условных рефлексов в день, когда перед применением касалки на облученном месте этот участок слизистой был смазан дикаином. Полного выключения чувствительности достичь нам не удалось, а частичное выключение

привело к резкому увеличению рефлекса на раздражение этого участка и к снятию угнетающего действия кишечной касалки на остальные рефлексы. Единственное объяснение этого факта лежит в признании такого механизма совместного действия облучения и механического раздражения рецепторов облученного участка, который назван И. П. Павловым запредельным торможением. Дикаинизация слизистой сделала действие условного раздражителя ослабленным и дала возможность обнаружить усиленную реакцию облученных рецепторов на него, в то время как в другие дни эта реакция

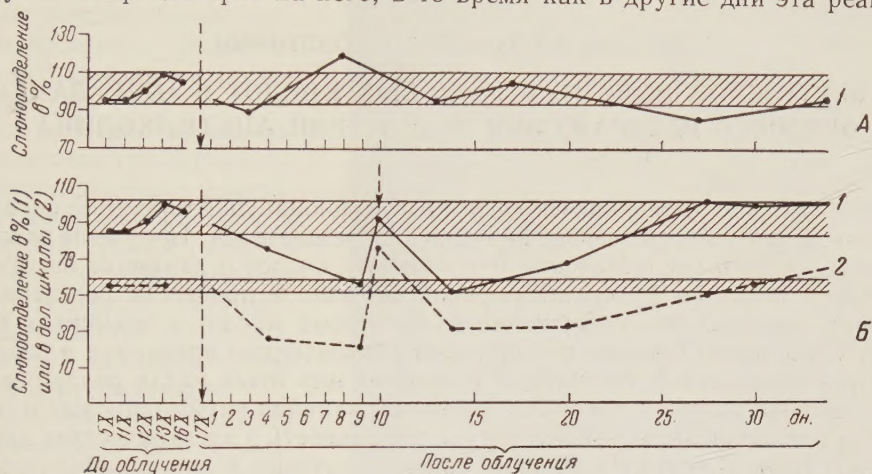


Рис. 4. Сумма секреторных эффектов на положительные условные раздражители у собаки Полкана: А — раздражение облученной слизистой не производилось, Б — опыт начинался с раздражения облученной слизистой. Обозначения как на рис. 2, правая стрелка — дикаин

была сниженной. Следовательно, можно думать, что сниженная реакция облученной зоны на условный раздражитель есть превышение предела возможностей нервной клетки. Отсюда вытекает, что облучение рецепторной зоны вызывает появление в ней (или в соответствующих центрах) очага повышенной возбудимости и что угнетение остальных условных рефлексов есть результат не самого облучения, а ненормального состояния рецепторов на облученной поверхности и постоянного применения раздражителя на этой поверхности.

В результате проведенных опытов можно сделать следующие выводы:

1. β -излучение в дозе, эквивалентной 2 г, оказывает действие на рецепторы кожи или слизистой и изменяет состояние условного рефлекса с облученной поверхности.

2. В результате такого облучения наблюдается возбуждение рецепторов, переходящее под влиянием многократного действия условного механического раздражителя в состояние запредельного торможения.

Влияние местного β -облучения на условные рефлексы, находящиеся вне сферы непосредственного действия облучения, осуществляется опосредованно через измененные рефлексы с облученных поверхностей.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Бирюков, Тез. докл. Совещ. по вопр. эволюционной физиологии нервной системы. 1956.
- ² О. А. Брюханов, П. И. Ломонос, Физиол. журн. СССР, 43, № 2, 101 (1957).
- ³ О. Н. Воеводина, Инст. эксп. мед., Ежегодник, Отчет о научно-иссл. работе за 1955 г., 1956, стр. 425.
- ⁴ Ю. Г. Григорьев, Мед. радиол., 2, в. 1 (1957).
- ⁵ Н. С. Делицина, Тез. докл. 2 Всесоюз. конфер. патофизиологов, 1956.
- ⁶ М. Н. Ливанов, Мед. радиол., 1, в. 1 (1956).
- ⁷ R. S. Lupton, P. S. Kirlow, Scholz, Arch. Neurol. and Psych., 29, № 1, 56 (1933).
- ⁸ Ф. П. Майоров, Б. В. Павлов, Н. Я. Липатова, Тр. Инст. физиол. им. И. П. Павлова АН СССР, 5 (1956).
- ⁹ Ю. Роснер, Условные и безусловные рефлексы при повреждении рецепторов кожи и внутренних органов, Автореферат диссертации, Л., 1954.

Академик АН АрмССР Х. С. КОШТОЯНЦ

О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В «ПЕРЕДАЧЕ» НЕРВНОГО РАЗДРАЖЕНИЯ И ДЕЙСТВИИ АЦЕТИЛХОЛИНА

Вопрос о роли нуклеиновых кислот в функциональной биохимии нервной системы давно уже привлекает внимание исследователей. Получены важные данные о роли и распределении нуклеиновых кислот в динамике онтогенетического развития элементов нервной системы и процессах регенерации нервов; доказано, что содержание нуклеиновых кислот в элементах центральной нервной системы претерпевает определенные изменения в различных функциональных состояниях и при тех или иных видах раздражения (¹⁻³); имеются данные о восстанавливающем влиянии пиримидиновых нуклеотидов на нарушенную рефлекторную деятельность и электрическую активность головного мозга (⁴). Важные данные получены и для периферических нервных процессов. Так, показано изменение содержания нуклеиновых кислот, а также пуриновых и пиримидиновых оснований при электрическом раздражении седалищного нерва (⁵); отмечено, что после 15-минутного раздражения блуждающего нерва в сердце происходят сдвиги в содержании дериватов нуклеиновых кислот, отличные от таковых при раздражении симпатического нерва (⁶). Возможность участия нуклеиновых кислот и нуклеотидов в нервно-гуморальной регуляции деятельности сердца вытекает из известных в литературе данных о влиянии названных веществ на специфическую проводящую систему и рефрактерный период сердца (^{7,8}).

В связи с исследованиями нашей лаборатории, приведшими к выводу о значении структуры белковых тел и связанных с ними энзимохимических процессов в явлениях «химической передачи» нервного возбуждения и торможения, и в частности в осуществлении влияния на сердце блуждающего нерва и ацетилхолина (⁹), очень важным представлялся для нас вопрос об участии в этих явлениях нуклеиновых кислот и нуклеотидов.

Как и в прежних наших исследованиях, посвященных выяснению роли тех или иных энзимо-химических систем в осуществлении влияния раздражения нервов и действия «химических передатчиков» нервного возбуждения, мы для выяснения роли нуклеиновых кислот и нуклеотидов в этих процессах применили метод блокирования названных веществ с последующей пробой на эффект действия раздражаемого нерва и «химического передатчика» (ацетилхолина).

В качестве агента, блокирующего нуклеиновые кислоты и нуклеотиды, мы применили трипафлавин нейтральный, любезно предоставленный нам М. Н. Мейселем. Мы исходили при этом из существующих литературных данных, указывающих на то, что акридиновые красители (акрифлавин, трипафлавин) образуют с нуклеиновыми кислотами и нуклеотидами нерастворимые комплексы (¹⁰).

Специальная серия опытов (при технической помощи лаборанта Н. Е. Бабской) была проведена нами на сердцах лягушек в условиях перфузии сердца раствором Рингера; раздражение блуждающего нерва проводилось с помощью электродов, приложенных к центру блуждающего нерва в продолговатом мозгу; ацетилхолин использовался в разведении $1 \cdot 10^{-6}$ (0,01 мл).

Как это видно из типичной для этой серии опытов кимограммы (рис. 1), тормозящий эффект действия раздражения блуждающего нерва и ацетилхолина на ритмическую сократительную активность сердца полностью исчезает после действия на сердце трипафлавина нейтрального в разведении $1 \cdot 10^{-4}$.

Аналогичное блокирующее действие трипафлавина нейтрального было показано в нашей лаборатории в отдельной серии опытов также и на нервно-мышечном препарате лягушки. Результаты этой серии опытов будут изложены в специальном сообщении.

Блокирующее влияние трипафлавина нейтрального на эффект действия блуждающего нерва на сердце может быть снято лишь при условии очень длительной «отмывки» — перфузией сердца раствором Рингера (15—25 мин.).

Мы поставили перед собой задачу восстановления блокированных трипафлавином эффектов действия раздражаемых нервов и ацетилхолина при помощи аденина и рибонуклеиновой кислоты. На других объектах было достаточно отчетливо показано, что нуклеиновые кислоты, адениловая и гуаниловая кислоты, а также некоторые пуриновые и пиримидиновые основания (в частности аденин) способны восстанавливать эффекты угнетения физиологических процессов, вызванные акрифлавином, как предполагают — из-за его взаимодействия с нуклеиновыми кислотами (10—12).

Наши эксперименты в этом направлении показали, что лишь в отдельных опытах добавление аденина

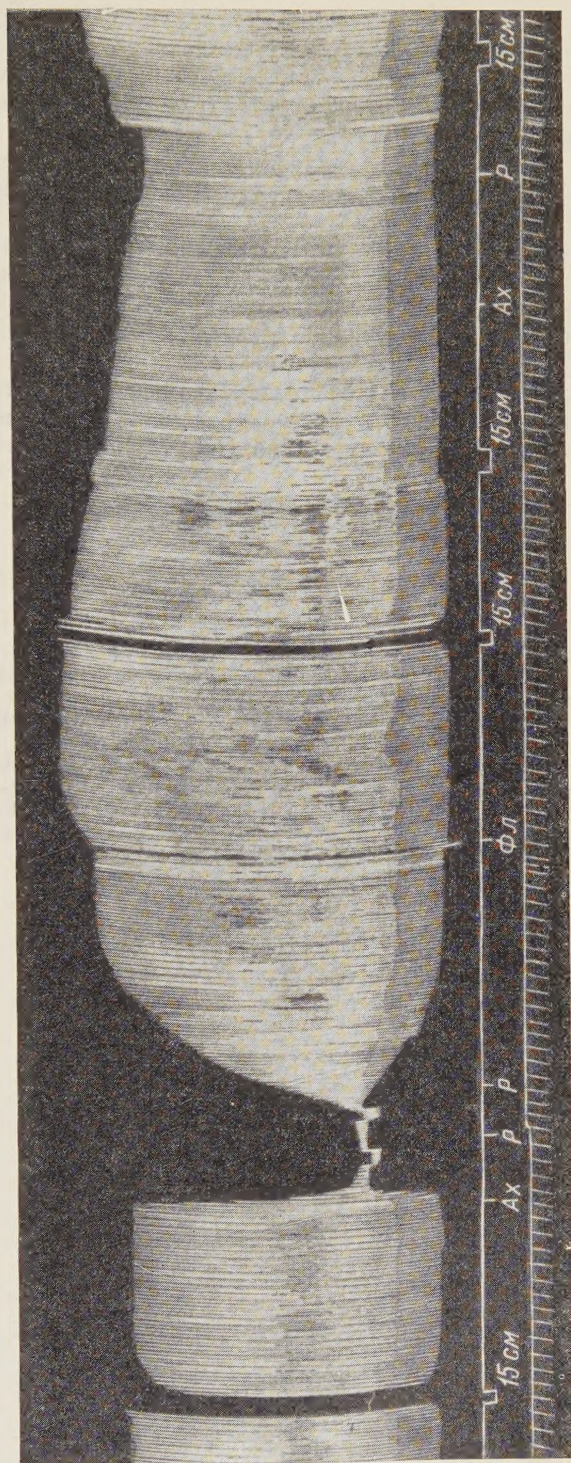


Рис. 1. Влияние трипафлавина нейтрального (Фл) на эффект действия раздражения блуждающего нерва и ацетилхолина (Ах) на ритмическую деятельность сердца лягушки. (Р — рингер)

к раствору Рингера вызывает более быстрое, чем при отмывке, восстановление эффекта действия блуждающего нерва, выключенного трипафлавином, а при даче трипафлавина вместе с аденином действие блуждающего нерва сохраняется. Следует отметить, что опыты в этом направлении нуждаются в дальнейшей проверке.

Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что трипафлавин нейтральный выключает эффект действия раздражения блуждающего нерва и ацетилхолина на сердце. Это, очевидно, связано с выключением под влиянием трипафлавина решающих звеньев энзимохимии нервного возбуждения; мы не можем исключить, в частности, влияния трипафлавина на окислительные процессы дыхания (¹³). Не исключена возможность, что нарушение «химической передачи» нервного возбуждения в данном случае происходит из-за взаимодействия трипафлавина с нуклеиновыми кислотами, что в свою очередь позволяет прийти к выводу об участии нуклеиновых кислот в той сложной энзимо-химической системе, которая обеспечивает химическую динамику нервного возбуждения и торможения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. N y d é n, *Neurochemistry*, 1955, p. 203. ² А. В. Палладин, *Журн. высш. нервн. деят.*, **4**, 1, 8 (1956). ³ Е. М. Крепс, А. Смирнов, Д. Четвериков, *Сборн. Биохимия нервной системы*, Киев, 1954, стр. 223. ⁴ A. Geiger, S. Yamashaki, *J. Neurochem.*, **1**, 93 (1956). ⁵ L. G. Aboud, *Abstr. Comm. 20 Internat. Physiol. Congr.*, 1956, p. 9. ⁶ J. S. Robb, *Am. J. Physiol.*, **187**, 626 (1956). ⁷ A. N. Drury, A. Szent-Györgyi, *J. Physiol.*, **68**, 213 (1929). ⁸ A. N. Drury, *Physiol. Rev.*, **16**, 292 (1936). ⁹ X. C. Коштоянц, *Белковые тела, обмен веществ и нервная регуляция*, Изд. АН СССР, 1951. ¹⁰ H. McIlwain, *Biochem. J.*, **35**, 1311 (1941). ¹¹ J. Brachet, *C. R. Soc. Biol. Paris*, **140**, 893 (1946). ¹² P. B. Weisz, *J. Cell. and Comp. Physiol.*, **46**, 517 (1955). ¹³ М. Н. Мейсель, Н. А. Помощников, М. Ю. Шавловский, *ДАН*, **70**, 1065 (1950).